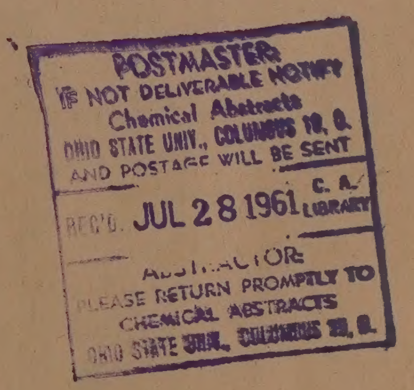
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.
Otdel. Khim. Nauk
1960, No. 10

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



10
ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *С. Н. Кондрашова*

Т-13148 Подписано к печати 13.X.1960 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $5^3/_4$
Печ. л. 15,75 Уч-изд. л. 18 Тираж 3325 Заказ 3460

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

ИЮЛЬСКИЙ ПЛЕНУМ ЦК КПСС И НАШИ НОВЫЕ ЗАДАЧИ

Июльский пленум Центрального Комитета КПСС рассмотрел ход выполнения решений XXI съезда партии о развитии промышленности и транспорта и внедрении в производство важнейших достижений науки и техники. В работе Пленума наряду с руководящими партийными, советскими и хозяйственными работниками приняли участие передовики и новаторы производства, ряд ученых и конструкторов. Пленум подвел итоги работы по выполнению семилетнего плана за истекшие полтора года и наметил конкретные меры, обеспечивающие дальнейший рост темпов технического прогресса во всех отраслях народного хозяйства.

Пленум отметил, что принятая XXI съездом КПСС программа создания материально-технической базы коммунизма осуществляется успешно. Всенародное движение за досрочное выполнение семилетки и усиление руководства со стороны партийных организаций хозяйственным строительством позволили значительно превысить предусмотренные планом темпы роста производства промышленной продукции и развития транспорта. В постановлении Пленума отмечено, что разработанная майским (1958 г.) Пленумом ЦК КПСС программа ускоренного развития химической промышленности успешно претворяется в жизнь. В текущем году будет выработано синтетических смол и пластических масс в 1,5 раза, химических волокон в 1,4 раза, а синтетического спирта почти в 3 раза больше, чем в 1957 г. Прогресс во всех отраслях народного хозяйства, как отмечено в постановлении Пленума, неразрывно связан с успехами советской науки, с выдающимися достижениями наших ученых. В области химии, как сообщил в своем выступлении на Пленуме академик А. Н. Несмеянов, за последние 2 года резко возрос объем научных работ по полимерам. Получен ряд новых веществ, в том числе новые кремнеорганические полимеры, отличающиеся высокой теплостойкостью, эластичностью и повышенными диэлектрическими характеристиками. Работы по стереоспецифической полимеризации наметили пути перехода нашей промышленности на новые виды синтетического каучука, по свойствам не уступающего натуральному, а также позволили получить ряд полимеров для изготовления пластических масс и волокон. Получены новые виды полиэфиракрилатов, которые найдут применение в электропромышленности и позволят повысить качество выпускаемого электрооборудования; при этом во много раз сократится время пропитки и сушки электрических обмоток. По разработанному Академией наук СССР совместно с промышленностью процессу создается опытное производство нового синтетического волокна — энанта. А. Н. Несмеянов отметил, что один из серьезных недостатков научных исследований в области полимеров заключается в их эмпиризме и призвал к усилению теоретических работ в этой важной области химии.

В постановлении Пленума осуждаются медленные темпы внедрения некоторых прогрессивных технологических процессов, недостаточное внимание к механизации и автоматизации производства. Нередки случаи, когда вновь создаваемые оборудование и приборы по своим показателям не отвечают современным требованиям. Пленум обратил внимание партийных и хозяйственных организаций, всех работников науки и

техники на необходимость повышения эффективности работы научно-исследовательских и проектных институтов, конструкторских бюро, сокращения сроков выполнения научно-исследовательских и конструкторских работ и внедрения их в производство. Пленум предложил улучшить руководство работой научных учреждений, усилить координацию их деятельности, ликвидировать ненужный параллелизм и узковедомственный подход к делу, не допускать включения в планы малоактуальных тем, укрепить исследовательскую, проектную, конструкторскую и экспериментальную базу, упорядочить постановку технической информации. Пленум рекомендовал научно-исследовательским учреждениям широко практиковать совместное творческое участие ученых, инженеров-технологов, проектировщиков, конструкторов и заводских работников в создании прогрессивных технологических процессов и новой техники на всех стадиях их разработки — от лабораторных исследований до внедрения в производство, усилить связь с производством, повседневно заниматься внедрением своих достижений в промышленность. Пленум предложил Госэкономсовету СССР, Госплану СССР, ГНТК Совета Министров СССР совместно с Государственными комитетами по отраслям промышленности и строительства, Советами Министров союзных республик разработать и представить предложения об улучшении планирования и координации важнейших исследовательских, опытных и проектных работ и контроля за их исполнением.

Пленум ЦК КПСС обязал партийные органы, совнархозы и ведомства разработать и осуществить мероприятия по ускорению внедрения достижений науки и техники в производство и указал на необходимость сосредоточить внимание коллективов предприятий, специалистов научно-исследовательских, конструкторских и проектных организаций, а также высших учебных заведений прежде всего на таких проблемах, решение которых позволит получить большой экономический эффект и выиграть время, в частности, в области создания новых промышленных материалов, особенно синтетических, и широкого использования их в различных отраслях промышленности.

Пленум Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза призвал выше поднять творческую инициативу в борьбе за дальнейшее ускорение технического прогресса, за повышение качественных показателей, за досрочное выполнение заданий семилетнего плана. Пленум высказал уверенность, что наш народ сделает все, чтобы добиться новых побед в строительстве коммунизма в нашей стране.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

С. З. МАКАРОВ и А. А. ВАХРУШЕВ

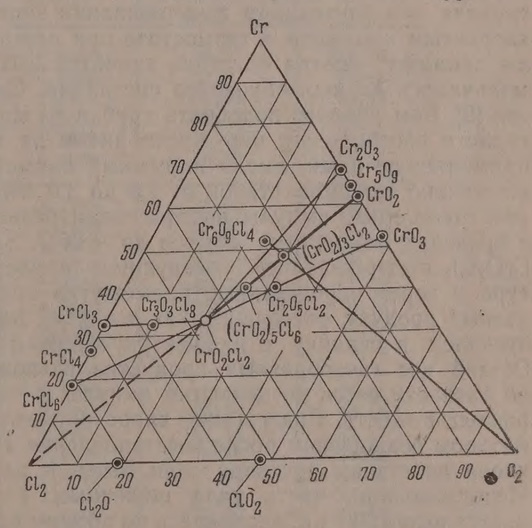
ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ХЛОРИСТОГО ХРОМИЛА И ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИХРОМИЛДИХЛОРИДОВ $(CrO_2)_nCl_2$

Научные работы по систематическому исследованию процесса термического разложения хлористого хромила отсутствуют, а в литературе приводятся отрывочные данные. Описанные продукты разложения хлористого хромила можно разбить на несколько групп. Торпе [1], Эмерсон [2], Паскаль [3], Молес и Гомец [4] и Кантцер [5] указывают, что при нагревании хлористого хромила или химической его обработке удалось выделить соединения $Cr_5O_{10}Cl_6$ и $Cr_3O_6Cl_2$ с конечным продуктом разложения CrO_2. Если соединение $(CrO_2)_3Cl_2$ вероятно, то другое — $(CrO_2)_5Cl_6$ требует весьма серьезных подтверждений. Герфельд [6] указывает на соединение $Cr_2O_5Cl_2$, которое можно рассматривать как производное CrO_2Cl_2 и CrO_3, т. е. $CrO_2Cl_2 \cdot CrO_3$.

Паскаль [3] описывает соединение $Cr_6O_9Cl_4$. Образование такого соединения должно быть связано с реакциями выделения элементарного хлора и, возможно, его окислов. Можно предположить, что если соединение $Cr_6O_9Cl_4$ существует, то оно могло образоваться в результате дополнительного разложения $(CrO_2)_3Cl_2$ с выделением кислорода по реакциям:

$$3CrO_2Cl_2 \rightarrow (CrO_2)_3Cl_2 + 2Cl_{22}$$

$$4[(CrO_2)_3Cl_2] \rightarrow 2Cr_6O_9Cl_4 + 3O$$



Фиг. 1. Состав продуктов термического разложения CrO_2Cl_2 в диаграмме $Cr—Cl_2—O_2$ по литературным данным

Мейер и Бест [7] обработкой CrO_2Cl_2 хлористым водородом получили соединение $Cr_3O_3Cl_8$, которое можно рассматривать как продукт взаимодействия CrO_2Cl_2 и $CrCl_3$. Велеру [8], пропусканием паров CrO_2Cl_2 через нагретую до 300° трубку, удалось получить соединение Cr_5O_9. Не исключена возможность, что Cr_5O_9 является механической смесью окислов хрома $3CrO_2 + Cr_2O_3$.

Построенная по литературным данным в системе координат $Cr—Cl_2—O_2$ треугольная диаграмма (фиг. 1) вносит некоторую ясность в данные различных авторов и намечает как бы ориентиры при исследовании процесса термического разложения хлористого хромила. Литера-

турные данные характеризуются необычайной пестротой состава полученных соединений, что связано с большим разбросом фигуративных точек в химической диаграмме.

Начатое нами изучение процесса термического разложения хлористого хромила вызывалось необходимостью определить направление протекающих реакций и действительный состав образующихся соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса термического разложения хлористого хромила при высоких температурах представляет трудную задачу. Высокая токсичность хлористого хромила, его окислительная и воспламеняющая способность, высокая упругость пара и газообразных продуктов его разложения, при необходимости тщательного соблюдения ряда условий — отсутствие взаимодействия с влагой, опасных взрывов и т. п., весьма осложняют работу и требуют большой осторожности.

Исследование процесса термического разложения хлористого хромила нами производилось в изотермических условиях в воздушном термостате в температурном интервале 120—255°. В отличие от ранее применявшихся методов изотермическое разложение CrO_2Cl_2 проводилось в специально изготовленных запаянных стеклянных ампулах с анализом образующихся твердых и газообразных продуктов разложения. В ряде случаев при длительном выдерживании запаянных стеклянных ампул с хлористым хромилом в термостате при повышенных температурах ампулы лопались, иногда со столь значительным взрывом, что стекло размельчалось до пылеобразного состояния. Следуя указаниям Менделеева [9], нам удалось подобрать трубки из молибденового стекла, наивыгодного соотношения наружного диаметра и толщины стенок. Трубки, применяемые нами, имели наружный диаметр от 11,5 до 13,0 *мм*, соответственно толщины стенок от 1,5 до 3,0 *мм*. Подобранные таким образом стеклянные ампулы выдерживали развивающееся внутри давление в пределах температур опытов до +255°. Запаянные ампулы с 2—3 *г* CrO_2Cl_2 выдерживались в воздушном термостате при заданной температуре и через определенные промежутки времени охлаждались; газообразный продукт, состоящий, как показали наши анализы, из хлора, пропускался в склянку с концентрированным раствором едкой щелочи. Общий вес газообразных продуктов разложения CrO_2Cl_2 определялся по разности весов до вскрытия ампулы и после выпуска из нее газообразных веществ. Содержание хлора определялось в виде AgCl весовым методом осаждением после восстановления активной части хлора в ионы хлора действием раствора соли Мора в разбавленной серной кислоте. Непоглощенная часть газа щелочным раствором — кислород (выделяется выше 200°) определялась по объему вытесненной воды из бюретки.

Конденсированные продукты разложения CrO_2Cl_2, состоящие из смеси твердых веществ и жидкого остаточного хлористого хромила, переносились в колбу с шлифованной пробкой с чистым обезвоженным четыреххлористым углеродом. Остаток продуктов из ампулы извлекался и переносился в колбу с четыреххлористым углеродом, в котором хлористый хромил растворяется хорошо. Твердые продукты разложения отделялись фильтрованием и промыванием четыреххлористым углеродом, который удалялся при нагревании. Анализ твердого продукта разложения проводился на содержание хлора и хрома восстановлением титрованным раствором соли Мора и обратным титрованием перманганатом калия. Кислород определялся по разности из рабочей навески и суммы общего содержания хрома и хлора.

Разложение хлористого хромила при 120, 135, 150, 180, 200 и 255° в зависимости от температуры и времени. Степень разложения хлористого хромила в зависимости от температуры и времени определялась по ко-

личеству получающихся твердых и газообразной фаз и остаточной жидкой фазы, CrO_2Cl_2 которой легко растворим в четыреххлористом углероде и полностью экстрагировался им. Экспериментальные данные в интервале температур 120—255° сведены в табл. 1.

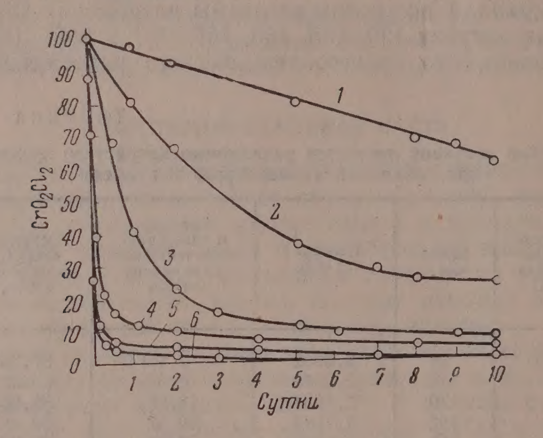
По данным табл. 1 построены изотермы разложения хлористого хромила при температурах 120, 135, 150, 180, 200 и 255° (фиг. 2). Диаграмма показывает, что процесс термического разложения хлористого

Таблица 1

Данные составов продуктов разложения хлористого хромила при различных температурах и времени

Температура опыта °C	Время час.	Навеска CrO_2Cl_2, г	Твердые и газообразные продукты разложения CrO_2Cl_2 %	Остаток CrO_2Cl_2 растворимый в CCl_4
120	24	2,6962	2,75	97,25
	48	2,2978	6,68	93,32
	120	2,1631	18,95	81,05
	192	1,7919	30,52	69,48
	216	1,7394	32,63	67,37
	240	1,8267	37,86	62,14
	312	1,8591	49,12	50,88
135	24	1,6240	18,55	81,46
	48	1,0093	33,52	66,48
	120	1,1448	63,83	36,17
	168	1,2012	71,43	28,57
	192	1,7623	75,14	24,86
	240	1,1614	76,39	23,61
150	12	2,2748	31,55	68,45
	24	2,1109	58,90	41,10
	48	1,9690	76,61	23,39
	72	1,7698	84,32	15,68
	120	2,2303	88,73	11,27
	168	1,8148	91,58	8,42
	216	1,7262	92,88	7,12
	240	1,7422	93,28	6,72
180	0,5	2,1876	12,66	87,34
	1,0	2,1233	29,51	70,49
	3,0	2,1920	61,16	38,84
	6,0	2,1018	78,76	21,24
	12	1,9840	84,61	15,39
	24	1,9053	87,80	12,20
	48	1,9210	90,00	10,00
	96	2,1987	92,92	7,08
	192	2,2283	95,47	4,53
	240	2,1368	96,28	3,82
200	2,0	2,2988	88,25	11,75
	12	2,4716	93,15	6,85
	48	2,3423	94,20	5,80
	96	2,3237	96,73	3,27
	192	2,7041	99,23	0,77
	240	2,3767	99,80	0,20
255	1,0	1,2871	74,09	25,91
	6,0	1,3422	93,28	6,72
	12	1,3148	96,00	4,00
	48	1,9657	97,28	2,72
	72	2,4696	99,02	0,98

хромила сильно зависит от температуры и времени, увеличиваясь с повышением температуры и длительности ведения процесса. Изотермы разложения CrO_2Cl_2 образуют закономерную систему кривых гиперболического вида, наиболее сильно вогнутых для изотерм более высоких температур. Если для температуры 120° изотерма выражается практически прямой линией, то при более высоких температурах скорость разложения с течением времени резко возрастает и затем становится мало изменяющейся.



Фиг. 2. Изменение содержания CrO_2Cl_2 для температур:

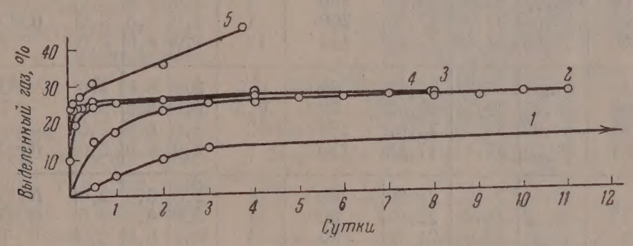
1 — 120°; *2* — 135°; *3* — 150°; *4* — 180°; *5* — 200°; *6* — 255° при его термическом разложении в зависимости от времени

Таблица 2

Относительные количества газообразных продуктов разложения хлористого хромила

Температура опыта, °C	Время, час	Навеска CrO_2Cl_2	Газообразные продукты, %
120	12	2,2446	2,60
	24	2,6962	5,50
	48	3,2978	10,05
	72	3,0016	12,71
	312	1,8591	14,80
	456	2,8247	15,47
150	12	2,4809	14,91
	24	1,9600	17,14
	48	2,5493	22,77
	72	2,3786	25,80
	96	4,3292	25,39
	120	3,0456	26,77
	144	2,0560	26,80
	168	2,4408	27,23
	192	1,3634	26,64
	216	2,3499	26,54
	240	2,2909	27,40
	264	3,4450	27,23
180	0,5	2,1876	0,50
	3,0	1,7463	19,47
	12,0	1,9840	24,81
	24	1,9053	25,48
180	48	1,9210	25,85
	72	2,1937	27,06
	192	2,2283	27,25
200	0,5	2,5402	10,08
	2,0	2,2983	23,73
	2,0	1,7395	23,34
	4,0	2,3277	24,00
	6,0	2,4662	24,10
	12	2,4716	26,52
	12	2,3767	26,41
	24	2,6727	26,72
	24	2,4494	26,21
	48	2,3423	26,12
	96	2,4178	28,11
	192	2,7041	27,00
255	1,0	1,2340	23,72
	2,0	1,4938	24,83
	6,0	1,4284	27,23
	12,0	1,3896	30,00
	48	1,3883	35,45
	90	2,4636	46,20

Кинетика выделения газообразных продуктов при термическом разложении хлористого хромила и их состав. При термическом разложении хлористого хромила газы в ампуле находятся под высоким давлением; определение их количеств требует осторожности, разрыв ампул опасен и связан с потерями газообразных продуктов разложения CrO_2Cl_2. После охлаждения на конце ампулы делается легкий надрез напильником, надевается соединительная с поглотительной склянкой хлорвиниловая трубка и конец ампулы отламывается в трубке. При этом выход газа из ампулы происходит без потерь, равномерно, без резких толчков и взрывов. Температура ампулы постепенно доводилась до комнатной, и процесс выделения газа практически полностью заканчивался. Полученные данные для температур 120, 150, 180, 200 и 255° сведены в табл. 2 и нанесены на диаграмму фиг. 3.



Фиг. 3. Кривые кинетики выделения газообразных продуктов при термическом разложении CrO_2Cl_2 для температур:

1 — 120°; *2* — 150°; *3* — 180°; *4* — 200°; *5* — 255°

Представленные на диаграмме (фиг. 3) кривые характеризуются наличием быстрого подъема в зависимости от температуры и быстрым затуханием во времени. На диаграмме отчетливо видно время стабилизации процесса газообразования. Постоянство содержания газообразных продуктов при разложении CrO_2Cl_2 можно считать признаком достигнутого состояния равновесия. Необходимое же время установления равновесия связано с температурой и хорошо иллюстрируется той же диаграммой фиг. 3.

При анализе газовой фазы не обнаруживается заметных количеств выделения кислорода до температур 200°, но при 255° выделение кислорода становится заметным. При термическом разложении хлористого хромила в широком температурном интервале выделяется только хлор. Следует считать, что процесс термического разложения CrO_2Cl_2 протекает по уравнению:

$$n\,CrO_2Cl_2 \rightarrow (CrO_2)_n\,Cl_2 + (n-1)\,Cl_2$$

Химический состав твердых фаз, получающихся при термическом разложении хлористого хромила. Исследование твердых фаз, образующихся при термическом разложении хлористого хромила, является наиболее интересным. Выделенные нами при термическом разложении твердые продукты были подвергнуты химическому анализу на содержание хрома и хлора; кислород определялся по разности. Полученные данные анализа сведены в табл. 3 и на диаграмме фиг. 4.

Полученные данные показывают, что элементарный состав веществ зависит от времени и температуры нагревания. Весьма характерно, что фигуративные точки, соответствующие составам найденных нами твердых продуктов, располагаются на прямой линии Cl_2—CrO_2Cl_2—CrO_2. Это подтверждает основное направление указанной нами ранее реакции термического разложения CrO_2Cl_2 с образованием полихромилдихлори-

Таблица 3

Состав твердых продуктов термического разложения хлористого хромила

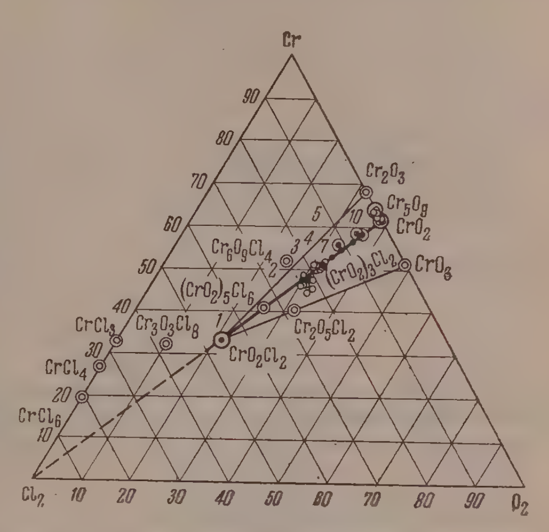
Температура опыта, °С	Время, час	Состав, %			Условия экстрагирования		Формула твердого остатка			
							мол. отн.			вероятные твердые фазы
		Cr	O_2	Cl_2	температура, °С	время, час	Cr	O	Cl	
120	192	46,02	32,00	21,98	80	0,5	2,8	4,5	2,0	
	312	47,72	29,36	22,92	80	0,5	2,8	5,6	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	360	47,96	29,68	22,36	80	0,5	2,9	5,9	2,0	То же
135	24	49,47	29,05	22,48	135	0,5	2,9	6,0	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	96	48,05	29,66	22,26	135	3	2,9	5,9	2,0	То же
	168	50,94	32,00	17,06	200	1	4,0	8,3	2,0	$(CrO_2)_4Cl_2$
	216	51,08	31,46	17,46	135	12	4,0	8,0	2,0	То же
150	24	47,01	30,21	22,78	80	0,5	2,8	6,0	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	168	46,57	29,81	23,62	80	0,5	2,8	5,6	2,0	То же
	192	48,85	29,15	22,00	150	2	3,0	6,0	2,0	»
	264	50,36	32,18	17,46	150	2	3,9	8,0	2,0	$(CrO_2)_4Cl_2$
180	3	46,72	30,6[illegible]	22,60	80	1	2,8	6,0	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	12	48,45	29,48	22,07	80	1	3,0	6,0	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	24	47,55	30,69	21,76	80	1	3,0	6,0	2,0	То же
	96	48,00	30,38	21,62	80	1	3,0	6,0	2,0	»
	192	48,73	28,82	22,45	80	1	3,0	6,0	2,0	»
200	4	47,88	30,17	21,95	80	1	3,0	6,0	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2$
	48	49,40	30,60	20,00	80	1	3,4	6,8	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2+$ $+(CrO_2)_4Cl_2$
	48	50,30	30,60	19,10	130	1	3,6	7,1	2,0	То же
	36	51,98	31,55	16,47	130	5	4,3	8,6	2,0	$(CrO_2)_4Cl_2$
	48	51,61	31,67	16,72	130	7	4,2	8,4	2,0	То же
255	1	48,07	31,11	20,82	100	1	3,1	6,6	2,0	$(CrO_2)_3Cl_2+$ $+(CrO_2)_4Cl_2$
	3	51,32	30,48	18,20	80	1	3,8	7,4	2,0	То же
	5	49,92	31,55	18,53	160	1	3,7	7,5	2,0	»
	6	50,22	30,45	19,33	80	1	3,7	7,2	2,0	»
	12	51,94	31,94	16,12	80	1	4,0	8,0	2,0	$(CrO_2)_4Cl_2$
	48	62,48	37,52	Следы	255	0,5	1,0	1,95	—	CrO_2
	48	60,51	39,49	Нет	255	0,5	1,0	2,13	—	То же
	48	62,33	37,67	»	255	0,5	1,0	1,96	—	»
	48	62,00	37,25	»	255	1	1,0	1,96	—	»
	48	63,75	35,50	»	255	2	1,0	1,81	—	Cr_5O_9
	72	64,01	35,99	»	160	1	1,0	1,83	—	То же
	72	64,18	35,82	»	160	1	1,0	1,82	—	»

дов. Основная масса фигуративных точек на диаграмме сгруппирована около точки, соответствующей соединению $(CrO_2)_3Cl_2$. Можно считать, что основной процесс разложения идет по реакции $3CrO_2Cl_2 \rightarrow (CrO_2)_3Cl_2 + 2Cl_2$ с образованием так называемого трихромилдихлорида. Фигуративные точки, соответствующие фазам с $n<3$, например $(CrO_2)_2Cl_2$, равно как и промежуточным состояниям, отсутствуют. Это объясняется тем, что полихромилдихлориды, содержащие меньше трех количеств групп CrO_2, образуют полужидкие продукты, растворимые в CCl_4, равно как и исходный хлористый хромил, который можно назвать монохромилдихлоридом. Значительное скопление фигуративных точек на диаграмме имеет место и в области другого соединения $(CrO_2)_4Cl_2$.

При открытом нагревании трихромилдихлорид отщепляет хлор и превращается в тетрахломилдихлорид по реакции $4(CrO_2)_3Cl_2 \rightarrow 3(CrO_2)_4Cl_2 + Cl_2$.

Если твердый продукт разложения CrO_2Cl_2 при температуре 200° в течение 1,5 суток подвергнуть дополнительной термической обработке при 255° в течение 1,5 час., то происходит дальнейшее его разложение (табл. 4).

Таким образом $(CrO_2)_4Cl_2$ переходит в $(CrO_2)_7Cl_2$. При нагревании CrO_2Cl_2 при 255° в течение двух суток процесс заканчивается образованием CrO_2 при полном отсутствии хлора. Образовавшийся CrO_2, как показывают опыты, при дальнейшем длительном разложении с выделением кислорода до Cr_5O_9 изменяется в направлении превращения к Cr_2O_3. Это соединение можно рассматривать так же, как $3CrO_2 \cdot Cr_2O_3$. Промежуточные продукты от $(CrO_2)_4Cl_2$ до CrO_2 были получены при дополнительной термической обработке выделенных твердых фаз (табл. 5).



Фиг. 4. Состав продуктов термического разложения CrO_2Cl_2 в диаграмме $Cr—Cl_2—O_2$ по экспериментальным данным

Полученные продукты на воздухе постепенно поглощают влагу и расплываются с выделением хлора (кроме CrO_2) и превращаются в темно-коричневую жидкость. В отсутствие влаги продукты вполне устойчивы, в воде легко растворяются с выделением хлора. В щелочном растворе получаются хромовокислые соли желтого цвета и аморфный гидрат окиси хрома—зеленого цвета.

Таблица 4

Изменение состава полихромилдихлорида с 4,3 мол. CrO_2 после термической обработки

	Элементарный состав, %			Валовой состав
	Cr	O_2	Cl_2	
Начальный состав при 200°	51,98	31,55	16,47	$(CrO_2)_{4,3}Cl_2$
Состав после обработки при 255°	55,89	33,00	11,11	$(CrO_2)_{6,9}Cl_2$

Таблица 5

Состав твердых продуктов после дополнительной термической обработки твердых фаз термического разложения хлористого хромила

Номер опыта	Время дополнительного нагревания	Элементарный состав, %			Валовой состав твердых фаз
		Cr	O_2	Cl_2	
	Нач. табл. 3 опыт 4 (255°)	50,22	30,45	19,33	$(Cr_2O)_{3,5}Cl_2$
1	3 ч.	57,60	33,37	9,03	$(CrO_2)_{8,7}Cl_2$
2	6 ч.	57,60	35,13	7,27	$(CrO_2)_{10,8}Cl_2$

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс термического разложения хлористого хромила в температурном интервале 120—255° с полным анализом твердых, жидких и газообразных продуктов.

2. Состав получаемых продуктов термического разложения хлористого хромила связан с выделением хлора до температур 200°, а в дальнейшем и кислорода. Это отмечается расположением фигуративных точек на химической диаграмме $Cr—Cl_2—O_2$ по лучу выделения элементарного хлора в направлении соединения CrO_2, т. е. $Cl_2—CrO_2Cl_2—CrO_2$.

3. Установленные продукты $(CrO_2)_3Cl_2$, $(CrO_2)_4Cl_2$ и другие, наряду с CrO_2Cl_2, относятся к классу соединений полихромилдихлоридов (CrO_2) Cl_2, имеющих строение

```
      O   O         O   O
      ‖   ‖         ‖   ‖
Cl—Cr—Cr— · · · —Cr—Cr—Cl
      ‖   ‖         ‖   ‖
      O   O         O   O
```

4. Дальнейший процесс термического разложения CrO_2 связан с выделением кислорода, образованием промежуточного продукта Cr_5O_9 и конечного — Cr_2O_3.

Поступило
15.VI.1959

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Thorpe, Chem. News. **20**, 245 (1869); J. Chem. Soc. **23**, 31 (1870).
2. R. W. Emerson, Chem. News **28**, 138 (1873).
3. P. Pascal, Compt. rend. **148**, 1463 (1909).
4. E. Moles, L. Gomez, Z. phys. Chem. **80**, 515 (1912).
5. M. Kantzer, Compt. rend. **196**, 1882 (1933).
6. G. Herfeld, J. prakt. Chem. (2), **50**, 94 (1894).
7. R. J. Meyer u. H. Best, Z. anorgan. Chem. **22**, 196 (1899).
8. F. Wöhler, Ges. Wiss, Göttingen, 147 (1857).
9. Д. И. Менделеев, Ж. русск. физ. хим. о-ва **6**, (1), 7 (1874).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

М. М. ДУБИНИН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА АДСОРБЕНТАХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Химическое модифицирование поверхности силикагелей путем замещения поверхностных гидроксильных групп на различные радикалы приводит в ряде случаев к существенному изменению их адсорбционных свойств по парам неорганических и органических веществ *. По мере увеличения степени замещения гидроксильных групп обычно наблюдается уменьшение величин адсорбции. Как для исходных силикагелей, так и для их образцов с химически модифицированной поверхностью достаточно удовлетворительно применимо уравнение изотермы адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера [3]

$$a = \frac{a_m ch}{(1-h)\,[1+(c-1)\,h]}\,, \qquad (1)$$

где h — относительное давление. Отмеченное снижение адсорбционной способности сказывается часто на существенном уменьшении вычисляемых по уравнению (1) величин адсорбции a_m, отвечающих по теории БЭТ образованию сплошных мономолекулярных слоев.

Наблюдаемое уменьшение константы a_m может быть истолковано с различных точек зрения: 1) действительного уменьшения удельных поверхностей силикагелей в результате их химического модифицирования; 2) существенного возрастания молекулярных площадок веществ для сплошных мономолекулярных слоев, образующихся на химически измененной поверхности силикагелей; 3) чисто формальной применимости уравнения изотермы адсорбции БЭТ, когда константы a_m имеют не реальные, а эффективные значения. Выбор рационального объяснения результатов опытов связан с рассмотрением основных причин малого или существенного изменения адсорбционной способности силикагелей, обязанного изменению химической природы их поверхности. Естественно, что оно должно быть основано на более глубоком анализе полученных экспериментальных данных. Поэтому в первую очередь целесообразно сосредоточить внимание на обсуждении результатов применения теории БЭТ для описания полученных изотерм адсорбции и на основных опытных фактах.

1. В табл. 1 приведены сводные данные по применению уравнения изотермы адсорбции (1) для изученных образцов силикагелей. СК и СМ — исходные образцы крупнопористого и мелкопористого силикагелей; СК-1, СК-2 и соответственно СМ-1, СМ-2 — силикагели СК и СМ, гидроксильные группы которых частично замещены на атомы фтора, причем степени

* Соответствующие литературные ссылки приведены в предыдущих сообщениях этой серии [1, 2].

Таблица 1

Применение уравнения изотермы адсорбции БЭТ для изученных образцов силикагелей

Пар		СК	СК-1	СК-2	СМ	СМ-1	СМ-2	С-2	С-1
N_2 −195°	a_m $\frac{мМ}{г}$	3,35	2,86	2,42	6,58	6,49	5,62	2,16	2,08
	c	119	102	91,6	69,2	67,0	65,8	166	62,6
	Интервал h	0,02—0,38	0,02—0,25	0,03—0,34	0,07—0,40	0,02—0,35	0,04—0,35	0,035—0,40	0,05—0,38
	h_m	0,084	0,091	0,095	0,107	0,109	0,110	0,072	0,112
	$a_{m\bar{h}}$ $\frac{мМ}{г}$	3,55	2,77	2,37	6,50	6,30	5,55	2,26	1,97
Ar −195°	a_m $\frac{мМ}{г}$	3,08	2,52	2,03	7,24	6,78	5,99	—	—
	c	27,0	26,4	26,7	15,3	17,7	14,5	—	—
	Интервал h	0,04—0,35	0,04—0,35	0,05—0,35	0,07—0,42	0,05—0,32	0,08—0,35	—	—
	h_m	0,162	0,163	0,162	0,203	0,192	0,208	—	—
	$a_{\bar{h}m}$ $\frac{мМ}{г}$	3,03	2,47	2,05	7,10	6,75	5,93	—	—
C_6H_{12} 20°	a_m $\frac{мМ}{г}$	0,400	0,175	0,083	0,922	0,895	0,701	0,279	0,144
	c	2,62	2,40	2,83	7,75	6,69	4,95	4,25	4,26
	Интервал h	0,05—0,25	0,10—0,35	0,10—0,35	0,02—0,11	0,02—0,14	0,04—0,18	0,08—0,27	0,11—0,30
	h_m	0,382	0,393	0,372	0,263	0,275	0,312	0,326	0,326
	$a_{\bar{h}m}$ $\frac{мМ}{г}$	0,415	0,170	0,090	2,05	1,34	0,83	0,313	0,147

Таблица 1 (продолжение)

Пар		СК	СК 1	СК 2	СМ	СМ 1	СМ 2	С 2	С 1
C_6H_6	a_m, мМ/г	1,03	0,343	0,134	2,9	1,97	1,35	0,632	0,205
20°	a	11,4	13,7	12,9	10,2	10,7	9,00	11,1	7,72
	Интервал h	0,04–0,30	0,06–0,35	0,05–0,30	0,08–0,20	0,07–0,20	0,05–0,22	0,07–0,35	0,10–0,40
	h_m	0,229	0,213	0,208	0,238	0,235	0,240	0,230	0,264
	$a_{\bar{h}m}$, мМ/г	1,06	0,36	0,14	3,20	2,20	1,41	0,67	0,28
H_2O	a_m, мМ/г	1,74	0,642	0,421	4,47	2,34	1,70	1,01	0,482
20°	a	11,3	55,8	39,7	11,8	15,8	16,8	22,0	33,3
	Интервал h	0,05–0,32	0,05–0,32	0,05–0,30	0,05–0,35	0,05–0,33	0,07–0,35	0,03–0,40	0,04–0,32
	h_m	0,229	0,118	0,137	0,226	0,201	0,197	0,176	0,143
	$a_{\bar{h}m}$, мМ/г	1,60	0,80	0,50	4,30	2,40	1,78	0,98	0,50

замещения для образцов 2 больше, чем для образцов 1 [1]. С-1 — силикагель, часть гидроксильных групп которого замещена на радикалы CH_3 С-2 — деметилированный образец, в котором CH_3-радикалы заменены на ОН-группы [2]. В табл. 1 приведены значения констант a_m и c уравнения изотермы адсорбции (1) и указаны интервалы относительных давлений h в которых это уравнение находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. Через h_m обозначены равновесные относительные давления, отвечающие по уравнению (1) величинам адсорбции a_m, т. е. образованию сплошных мономолекулярных слоев; они вычислены по формуле (2), вытекающей из уравнения (1) при условии $a = a_m$

$$h_m = \frac{\sqrt{c} - 1}{c - 1}. \tag{2}$$

Для средних величин $\overline{h}_m$ для образцов силикагелей каждой серии по графикам изотерм адсорбции найдены соответствующие им величины адсорбции $a_{\overline{h}m}$, также приведенные в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, для большинства изученных систем адсорбент — адсорбируемое вещество уравнение изотермы адсорбции БЭТ применимо в обычном интервале равновесных относительных давлений, границы которого несущественно отличаются от $h = 0,05$ и соответственно $h = 0,35$. В случае паров циклогексана этот интервал сужен со стороны нижней или верхней границ относительных давлений. Аналогичная картина наблюдается для адсорбции паров бензола на образцах мелкопористых силикагелей серии СМ. Отвечающие заполнению монослоев равновесные относительные давления h_m заключаются в интервале применимости уравнения БЭТ за исключением опытов с парами циклогексана для всех изученных адсорбентов и парами бензола для силикагелей серии СМ.

В результате замещения поверхностных гидроксильных групп силикагелей на атомы фтора или радикалы CH_3 наблюдается уменьшение констант a_m уравнения изотермы адсорбции (1), отвечающих по теории БЭТ величинам адсорбции для сплошных мономолекулярных слоев. Это изменение относительно менее выражено для паров азота и аргона и весьма значительно — для паров циклогексана, бензола и воды. Химическое модифицирование поверхности силикагелей в большинстве случаев мало сказывается на величинах константы c уравнения изотермы адсорбции. Более существенные изменения следует отметить для образцов серии С и паров азота, образцов СК и С и паров воды. В случаях малого изменения констант c для образцов силикагелей каждой рассматриваемой серии величины h_m мало отличаются друг от друга для каждого адсорбируемого вещества, и интерполированные по графикам изотерм величины адсорбции $a_{\overline{h}m}$ для средних значений относительных давлений $\overline{h}_m$ близки к емкости мономолекулярных слоев a_m. Естественно, что по упомянутой выше причине для паров циклогексана наблюдаются существенные расхождения между значениями $a_{\overline{h}m}$ и a_m.

Об изменении адсорбционной способности силикагелей в результате химического модифицирования их поверхности можно непосредственно судить по относительному уменьшению величин адсорбции в характерном интервале равновесных относительных давлений, например соответствующих обычной применимости уравнения БЭТ. Для этой цели лучше всего определить графическим путем коэффициенты аффинности изотерм γ с их отклонениями от средних значений. В таком случае величины адсорбции для исходных образцов силикагелей каждой серии принимаются за единицу и определяются средние относительные изменения величин адсорбции для модифицированных образцов в рассматриваемом интервале относительных давлений, т. е. коэффициенты аффинности изотерм γ. В табл. 2 приведены интервалы относительных давлений, в которых были оценены коэффициенты аффинности; вне их пределов да-

же в грубом приближении изотермы адсорбции не могут быть рассматриваемы как аффинные. Приведенные в табл. 2 интервалы относительных давлений в общем соответствуют интервалам применимости уравнения изотермы адсорбции БЭТ для соответствующих им систем адсорбент — адсорбируемое вещество.

По данным табл. 3 относительные отклонения коэффициентов аффинности от их средних значений в большинстве случаев не превышают 10—12%. Поэтому коэффициенты аффинности могут служить непосредственно вытекающими из опытных данных приближенными характеристиками относительного изменения адсорбционной способности для образцов силикагелей каждой серии.

Таблица 2

Интервал равновесных относительных давлений, в которых оценены коэффициенты аффинности изотерм адсорбции

Пар	Серии образцов силикагелей	Интервал
N_2, Ar	СК, СМ, С	0,05—0,35
C_6H_{12}	СК	0,10—0,35
C_6H_{12}	СМ	0,02—0,25
C_6H_{12}	С	0,04—0,32
C_6H_6	СК, С	0,05—0,35
C_6H_6	СМ	0,01—0,25
H_2O	СК, СМ, С	0,06—0,32

В табл. 3 сравниваются относительные значения констант a_m уравнения изотермы адсорбции (1), величин адсорбции $a_{\bar{h}m}$ для средних равновесных давлений $\bar{h}_m$, отвечающих образованию сплошных мономолекулярных слоев, и коэффициенты аффинности изотерм адсорбции γ причем указывают их отклонения от средних значений. В первой строке приведены удельные поверхности образцов силикагелей, вычисленные по константам a_m изотерм низкотемпературной адсорбции азота при предположении, что для всех образцов молекулярная площадка азота в заполненных мономолекулярных слоях одинакова и равна 16,2 Å².

Наиболее полное соответствие трех перечисленных способов характеристики относительного изменения адсорбционной способности наблюдается для образцов силикагелей: всех серий по аргону, серии СМ по азоту, серии СК по циклогексану и серий СК и СМ по бензолу. Для остальных изученных систем адсорбент — адсорбируемое вещество наблюдаются более существенные отклонения и главным образом в тех случаях, когда константа c уравнения (1) в пределах образцов каждой серии значительно изменяется в результате химического модифицирования поверхности силикагелей. Наиболее ярким примером могут служить изотермы адсорбции паров азота, изображенных на фиг. 1 второго сообщения [2]. Согласно этому графику, кривая изотермы для метилированного образца С-1 расположена заметно ниже кривой для деметилированного силикагеля С-2. Но при переходе от образца С-1 и С-2 константа c уравнения изотермы (1) возросла в 2,7 раза. В результате по теории БЭТ заполнение монослоев для рассматриваемых образцов происходит при различных относительных давлениях и именно $h_m = 0{,}112$ для С-1 и $h_m = 0{,}072$ для С-2. Соответствующие этим давлениям величины адсорбции, интерполированные по графикам изотерм, составляют соответственно 2,08 и 2,16 *мМ/г* и точно совпадают с величинами a_m. Естественно, что величины адсорбции $a_{\bar{h}m}$ для среднего относительного давления $\bar{h}_m = 0{,}092$ уже заметно отличаются от величин констант a_m (табл. 1).

Относительное изменение адсорбционной способности силикагелей по парам азота и аргона вследствие химического модифицирования их поверхности практически одинаково для образцов каждой серии. Представление о влиянии пористой структуры можно получить из сопоставления изменения относительных значений констант a_m уравнений изотерм адсорбции различных паров на характерных образцах фторзамещенных силикагелей: крупнопористого СК-1 и мелкопористого СМ-2 (табл. 4).

Таблица 3

Относительные изменения адсорбционной способности силикагелей в результате химического модифицирования их поверхности

Пар		СК	СК-1	СК-2	СМ	СМ-1	СМ-2	С-2	С-1
	$s\frac{м^2}{г}$	326	278	236	642	632	548	210	204
N_2	a_m	1,00	0,85	0,72	1,00	0,98	0,85	1,00	0,96
	$a_{\bar{h}m}$	1,00	0,78	0,67	1,00	0,97	0,85	1,00	0,87
	γ	1,00	0,79±0,02	0,69±0,05	1,00	0,97±0,01	0,85±0,02	1,00	0,91±0,03
Ar	a_m	1,00	0,82	0,68	1,00	0,94	0,83	—	—
	$a_{\bar{h}m}$	1,00	0,82	0,68	1,00	0,95	0,84	—	—
	γ	1,00	0,83±0,02	0,69±0,02	1,00	0,95±0,01	0,83±0,02	—	—
C_6H_{12}	a_m	1,00	0,44	0,21	1,00	0,97	0,76	1,00	0,52
	$a_{\bar{h}m}$	1,00	0,41	0,22	1,00	0,66	0,40	1,00	0,47
	γ	1,00	0,39±0,04	0,21±0,01	1,00	0,73±0,09	0,47±0,07	1,00	0,52±0,06
C_6H_6	a_m	1,00	0,33	0,13	1,00	0,67	0,46	1,00	0,47
	$a_{\bar{h}m}$	1,00	0,34	0,13	1,00	0,69	0,44	1,00	0,42
	γ	1,00	0,36±0,04	0,13±0,02	1,00	0,67±0,02	0,44±0,02	1,00	0,41±0,04
H_2O	a_m	1,00	0,37	0,24	1,00	0,52	0,38	1,00	0,48
	$a_{\bar{h}m}$	1,00	0,50	0,31	1,00	0,56	0,41	1,00	0,51
	γ	1,00	0,50±0,10	0,32±0,08	1,00	0,57±0,02	0,43±0,03	1,00	0,52±0,03

Согласно данным табл. 4, относительные величины a_m по азоту и аргону рактически одинаковы для сравниваемых образцов. Соответствующие знаения a_m для паров воды также совпадают. Во всех этих случаях эффект овышения адсорбционных потенциалов в более мелких порах силикагеля СМ-2 практически отсутствует. Однако для паров циклогексана и бензола он уже выражен достаточно существенно и именно для мелкопористого образца СМ-2 [4]. В результате для силикагеля СМ-2 относительные величины a_m для органических паров значительно выше, чем для крупнопористого образца СК-1. Качественно аналогичные выводы можно сделать на основании сопоставления коэффициентов аффинности изотерм.

Таблица 4

Относительные значения a_m для образцов силикагелей с различной пористой структурой

Пар	СК-1	СМ-2	Пар	СК-1	СМ-2
N_2	0,85	0,85	C_6H_6	0,33	0,46
Ar	0,82	0,83	H_2O	0,37	0,38
C_6H_{12}	0,44	0,76			

2. Для качественного выяснения основных причин уменьшения адсорбионной способности силикагелей, вследствие химического модифицироваия их поверхности, были произведены оценочные расчеты констант дисерсионного взаимодействия C по Кирквуду [5] и частных C/r^3, определяюих энергию дисперсионного взаимодействия φ_D адсорбируемых молекул однородной поверхностью адсорбентов

$$\varphi_D = -A\frac{C}{r^3} \tag{3}$$

ля предельных случаев поверхностей, сплошь покрытых гидроксильными руппами и получающихся в результате полного замещения ОН-групп на томы фтора или группы CH_3. Так как нас интересовало только относиельное изменение энергии адсорбции паров аполярных веществ, то мы оспользовались простейшим выражением (3) для φ_D, получаемым путем нтегрирования. Качественный характер рассмотрения сделал возможным ренебрежение всеми другими видами взаимодействия при учете только го основной компоненты.

В качестве функциональных групп поверхности силикагелей для рех типичных случаев приняты.

```
   H
   O          F          CH3
   |          |           |
 —Si— ,    —Si—  и     —Si—
   |          |           |
```

Для этих групп и соответственно адсорбируемых молекул по данным 6] использованы опытные, а также рассчитанные по аддитивной схеме начения поляризуемости α и диамагнитной восприимчивости χ молекул групп. Вычисление α и χ производились для воображаемых молекул $Si(OH)_4$, SiF_4 и $Si(CH_3)_4$, а для поверхностных групп взяты $^1/_4$ части олученных величин. В качестве ван-дер-ваальсовых радиусов адсорируемых молекул r_1 приняты по [6] значения, вычисленные по критичеким константам, а для поверхностных функциональных групп — соответствующие величины r_2 для их концевых группировок, т. е. ОН, F и H_3 [6, 7]. За ван-дер-ваальсовский радиус ОН-группы принято значеие r_1 для молекулы воды. Это допущение, согласно фиг. 73 [7], близко действительности. В качестве равновесных расстояний приняты значеия r, представляющие суммы величин r_1 и r_2

$$r = r_1 + r_2. \tag{4}$$

В табл. 5 приведены значения констант и ван-дер-ваальсовских радиусов r_1 и r_2, принятых для оценочных расчетов констант дисперсионного взаимодействия C и величин C/r^3, пропорциональных, согласно (3), энергиям дисперсионного взаимодействия φ_D. В табл. 6 содержатся результаты оценочных расчетов.

Таблица 5

Принятые для вычислений константы

	$\alpha \cdot 10^{24}$ *см*^{3}	$-\chi \cdot 10^{30}$ *см*^{3}	r_1 и r_2 Å
N_2	1,76	19,9	1,57
Ar	1,63	32,2	1,48
C_6H_{12}	10,87	113,0	2,42
C_6H_6	10,32	92,0	2,26
H_2O	1,46	17,4	1,45
≡Si—OH	1,90	22,2	1,45
≡Si—F	0,83	15,9	1,35
≡Si—CH_3	2,27	20,8	2,0

По данным табл. 6 константы дисперсионного взаимодействия для полностью фторированного силикагеля существенно понижены по сравнению с константами для силикагеля с поверхностными гидроксильными группами. Это в основном обязано малой поляризуемости атома фтора. В отличие от фторирования полное метилирование поверхности силикагеля не приводит к заметному изменению констант C. В последних двух графах табл. 6 приведены относительные величины энергий адсорбции для силикагелей с химически модифицированной поверхностью, причем для силикагелей с поверхностными гидроксильными группами и каждого адсорбируемого вещества энергии адсорбции, обязанные дисперсионному взаимодействию, приняты за единицы. Эти данные свидетельствуют о том, что энергия адсорбции рассматриваемых паров для силикагеля с OH-группами на 45—30% выше, чем для силикагелей с поверхностным F или CH_3-группами. Если для фторзамещенного силикагеля основной причиной понижения адсорбционной способности является уже отмеченное относительно малое значение констант дисперсионного взаимодействия, то для метилированного силикагеля определяющее значение имеет относительно большой ван-дер-ваальсовский радиус CH_3-группы.

Таблица 6

Константы и относительные величины энергий дисперсионного взаимодействия

	$-C \cdot 10^{59}$ *эрг·см*^{6}			$-\frac{C}{r^3}\ 10^{35}$ *эрг·см*^{3}			Относит. значения энергий	
	≡Si—OH	≡Si—F	≡Si—CH_3	≡Si—OH	≡Si—F	≡Si—CH_3	≡Si—F	≡Si—CH_3
N_2	9,3	5,1	10,0	0,34	0,21	0,22	0,62	0,65
Ar	11,2	6,5	11,4	0,45	0,29	0,25	0,64	0,56
C_2H_{12}	55,6	30,0	59,3	0,96	0,54	0,69	0,56	0,72
C_6C_6	51,1	25,7	52,2	1,00	0,55	0,67	0,55	0,67
H_2O	8,1	4,4	8,5	0,33	0,20	0,21	0,61	0,64

Вычисления для воды проведены для того, чтобы показать малую роль в адсорбции ее паров дисперсионных сил. Действительно, величины C/r^3 для азота и воды весьма близки для всех рассмотренных модельных адсорбентов. Следовательно, пары воды за счет дисперсионного взаимодействия, вероятно адсорбируются силикагелями примерно так же, как азот при комнатной температуре.

Таким образом, проведенные оценочные вычисления дают разумную основу для качественного объяснения различия в адсорбционной способности исходного с поверхностными OH-группами и полностью фто-

рированного или метилированного силикагелей. Однако количественные соотношения в действительности будут иными, так как для азота, обладающего квадрупольным моментом, не учтена соответствующая составляющая энергии. Далее, для бензола и воды не принято во внимание дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие [8], играющее в случае воды определяющую роль для адсорбентов с поверхностными ОН-группами. Следовательно, для бензола и воды относительное изменение энергии адсорбции и адсорбционной способности будет существенно большим, чем это вытекает из данных табл. 6. Силикагели с частично замещенными гидроксильными группами, т. е. адсорбенты с химически неоднородной поверхностью, вероятно, будут занимать промежуточное положение. В этом случае сама неоднородность поверхности может оказать специфическое влияние на энергию адсорбции и адсорбируемость паров в связи с топографией поверхностных групп, природой и размерами адсорбируемых молекул.

3. В результате химического модифицирования поверхности силикагелей параллельно с уменьшением адсорбционной способности наблюдается, в особенности для паров органических веществ и воды, значительное понижение констант a_m уравнения (1), соответствующих, по теории БЭТ, величинам адсорбции паров для заполненных мономолекулярных слоев. Однако замещение поверхностных ОН-групп на атомы F или CH_3-группы не сопровождается сколь-либо существенным уменьшением удельных поверхностей силикагелей [1, 2]. Формальным следствием такого положения является резкое возрастание молекулярных площадок ω веществ в сплошных мономолекулярных слоях, данные о которых приведены в табл. 6 [1] и табл. 4 [2]. Такое увеличение ω, составляющее 200—300% для воды, качественно кажется естественным именно для молекул воды, адсорбция которых происходит в результате проявления водородных связей между адсорбируемыми молекулами и поверхностными гидроксильными группами. Очевидно, что их число на единице поверхности силикагеля значительно уменьшается по мере химического модифицирования его поверхности.

Однако для циклогексана и бензола вычисляемые молекулярные площадки превышают их обычные значения до 7—12 раз для образцов крупнопористых силикагелей серий СК и С. Вряд ли столь существенное изменение величин ω может получить разумное объяснение кроме допущения о формальной применимости уравнения изотермы адсорбции БЭТ. Так как наиболее аномальная картина наблюдается при адсорбции паров циклогексана, то целесообразно остановиться на более подробном анализе системы циклогексан — крупнопористый силикагель СК.

К экспериментальной изотерме адсорбции паров циклогексана на силикагеле СК при 20° достаточно удовлетворительно применимо уравнение изотермы адсорбциии (1) в интервале равновесных относительных давлений $h = 0{,}05$—$0{,}25$. Вычисленные значения констант уравнения составляют: $a_m = 0{,}400$ *мМ/г*, $c = 2{,}62$. На графике фиг. 1 показано соответствие вычисленных и опытных величин адсорбции. Малые величины константы c указывают формально на относительно слабое взаимодействие адсорбируемых молекул с поверхностью силикагеля. В таком случае взаимодействие между самими адсорбируемыми молекулами в мономолекулярном слое может оказать существенное влияние на адсорбцию. Мы попытаемся качественно проанализировать, в какой мере учет тангенциальных взаимодействий наряду с нормальными взаимодействиями может отразится на значениях вычисляемых констант a_m.

Киселев предложил полуэмпирическое уравнение изотермы адсорбции, учитывающее через константу k_1' взаимодействие адсорбируемых молекул с поверхностью адсорбента, которая принимается энергетически однородной,

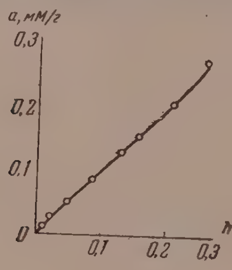
и через константу k_n — взаимодействие между адсорбируемыми молекулами в мономолекулярном слое [9]

$$h = \frac{\theta}{k_1' (1 - \theta)(1 + k_n \theta)}, \tag{5}$$

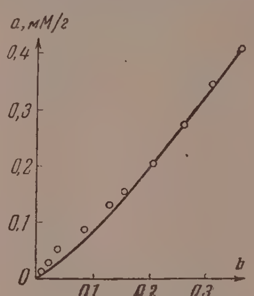
в котором θ — степень заполнения монослоя и h — равновесное относительное давление

$$\theta = \frac{a}{a_m}. \tag{6}$$

Если принять определенное значение a_m, то из линейной формы уравнения (5) можно графическим путем вычислить константы k_1' и k_n.



Фиг. 1. Изотерма адсорбции паров циклогексана на силикагеле СК при 20°. Сплошная кривая вычислена по уравнению (1) при a_m=0,400 мМ/г и c = 2,62. Экспериментальные точки обозначены кружками



Фиг. 2. Изотерма адсорбции паров циклогексана на силикагеле СК при 20°. Сплошная кривая вычислена по уравнению (5) при a_m = 1,43 мМ/г, k'_1 = 0,52 и k_n = 3,80. Экспериментальные точки обозначены кружками

Для силикагеля СК удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции паров азота, равна s = 326 м²/г (табл. 3). По данным [10], молекулярная площадка для C_6H_{12} на однородной графитовой поверхности составляет ω = 38 Å² и находится в соответствии с вычисленной по размерам молекулы при ее расположении параллельно поверхности (39 Å²). Если принять значение ω = 38 Å² в качестве физической константы молекулы, то при s=326 м²/г величина адсорбции a_m для сплошного мономолекулярного слоя будет составлять a_m = 1,43 мМ/г и опытные величины адсорбции будут (как и при a_m = 0,400 мМ/г) находится в области мономолекулярного заполнения поверхности силикагеля. Величины θ были вычислены по формуле (6) при a_m = 1,43 мМ/г. Уравнение (5) применимо к изотерме адсорбции паров C_6H_{12} на силикагеле СК в интервале относительных давлений h = 0,19—0,40 при k_1' = 0,52 и k_n = 3,80. Фиг. 2 дает представление о соответствии уравнения изотермы адсорбции (5) экспериментальным данным.

Вычисленная по уравнению (5) изотерма адсорбции выражается слабо вогнутой кривой. Экспериментальные точки в начальной области изотермы расположены несколько выше кривой, что можно объяснить неоднородностью поверхности силикагеля. Таким образом, экспериментальные данные по адсорбции паров циклогексана на силикагеле СК могут быть приближенно описаны уравнением (5) при допущении физически обоснованной величины молекулярной площадки циклогексана. Качественно $k_n > k_1'$ вытекает из данных табл. 5.

Далее для различных значений констант k_1' и k_n были вычислены изотермы адсорбции, и к полученным результатам применено уравнение БЭТ для оценки величин констант a_m и c, отвечающих вычисленным изотермам. Естественно, что применимость уравнения (1) не была особенно хорошей, но достаточной для целей оценки величин констант. Полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты применения уравнения БЭТ к вычисленным по уравнению (7) изотермам адсорбции при a_m=1,43 *мМ/г*

Вычисленная изотерма при		Применение уравнения БЭТ			Вычисл. по a_m ωÅ² при ω_{N_2}=16,2 Å²
k_1'	k_n	a_m *мМ/г*	c	интервал h	
0,52	3,80	0,525	1,77	0,14—0,40	103
0,26	3,80	0,227	1,70	0,07—0,34	239
0,13	3,80	0,075	1,54	0,08—0,45	724
0,52	3,80	0,525	1,77	0,14 —0,40	103
0,52	2,16	0,396	1,97	0,02 —0,30	137
0,52	0,52	0,245	2,92	0,025—0,30	221
0,52	0	0,240	3,20	0,02 —0,25	226
Экспериментальная изотерма		0,400	2,62	0,07 —0,23	136

По данным табл. 7, применение уравнения БЭТ к вычисленным изотермам адсорбции приводит к существенному уменьшению значений a_m по сравнению с $a_m = 1{,}43$ *мМ/г*, принятому для вычислений исходных изотерм. Увеличение констант k_1' и k_n для исходных изотерм ведет к увеличению значений a_m, находимых по уравнению БЭТ. Относительные значения a_m в верхней половине таблицы (1,00, 0,43 и 0,14) в общем близки к полученным для силикагелей серии СК при адсорбции циклогексана (1,00, 0,44, 0,21, табл. 3). Таким образом, результатом проведенного анализа является вывод о формальной применимости уравнения БЭТ в тех случаях, когда взаимодействие между адсорбируемыми молекулами в мономолекулярном слое сравнимо с взаимодействием между ними и поверхностью адсорбента. Качественно этот признак выражается малыми величинами констант c уравнения БЭТ. Оценочные расчеты для примера C_6H_6 на СК показывают, что даже при $c = 10$ еще существенно сказывается на определяемых значениях a_m взаимодействие между адсорбируемыми молекулами. Только в случаях, когда константы дисперсионного взаимодействия адсорбат — адсорбат меньше или не превышают существенно соответствующих констант взаимодействия адсорбат — адсорбент, можно говорить о приближающихся к реальным значениям a_m, пригодным для вычисления удельных поверхностей адсорбентов.

Автор приносит благодарность А. В. Киселеву за обсуждение результатов по третьему разделу работы.

ВЫВОДЫ

1. Основными причинами понижения адсорбционной способности силикагелей по парам аполярных веществ по мере замещения их поверхностных гидроксильных групп на атомы F или CH_3-группы являются изменение констант дисперсионного взаимодействия и ван-дер-ваальсовских радиусов поверхностных групп, определяющих равновесные расстояния адсорбированных молекул в мономолекулярных слоях.

2. Это понижение адсорбционной способности усиливается для адсорбируемых веществ, в адсорбционном взаимодействии которых существенное значение имеет донорно-акцепторная компонента.

3. Обсуждены условия применения уравнения изотермы адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера для определения удельных поверхностей адсорбентов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 588.
2. Л. Г. Ганиченко, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1535.
3. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
4. А. В. Киселев, Успехи химии **25**, 705 (1956).
5. J. G. Kirkwood, Phys. Z. **33**, 57 (1932).
6. Landolt — Börnstein Zahlenwerte, 6 Auflage, Bd. I. Teil I, 325—326, 369—373 (1950); Bd I, Teil 3, 509—517, 532—535 (1951).
7. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР (1955), стр. 121—127.
8. А. В. Киселев, Докл. АН СССР **106**, 1046 (1956).
9. А. В. Киселев, Коллоидн. ж. **20**, 338 (1958).
10. R. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5595 (1950)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

А. А. БАЛАНДИН, В. А. ФЕРАПОНТОВ и А. А. ТОЛСТОПЯТОВА

О СПОСОБНОСТИ ОКИСИ КАДМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ ДЕГИДРИРОВАТЬ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ниже показывается, что на основе экспериментального материала по дегидрогенизации и дегидратации спиртов на окислах можно сделать оценку способности этих окислов дегидрировать углеводороды путем расчета энергии активации ε_1 дегидрогенизации углеводородов. В настоящей работе рассматриваются BeO, MgO, ZnO и CdO. Величина ε_1 рассчитывалась по уравнению

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{3}(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + Q_{\text{ОК}} - 48{,}6, \qquad (1)$$

полученному решением системы уравнений мультиплетной теории [1]

$$E_1 = -2Q_{\text{СН}} + 2Q_{\text{СК}} + 2Q_{\text{НК}} \qquad (2)$$

$$E_2 = -Q_{\text{СН}} - Q_{\text{ОН}} + Q_{\text{ОК}} + 2Q_{\text{НК}} + Q_{\text{СК}} \qquad (3)$$

$$E_3 = -Q_{\text{СН}} - Q_{\text{СО}} + 2Q_{\text{СК}} + Q_{\text{НК}} + Q_{\text{ОК}} \qquad (4)$$

$$\varepsilon = -\frac{3}{4}E. \qquad (5)$$

Здесь $Q_{\text{ОН}}$, $Q_{\text{СО}}$, $Q_{\text{СН}}$ — табличные значения средних энергий связей [2] между атомами в реагирующих молекулах; $Q_{\text{СК}}$, $Q_{\text{НК}}$, $Q_{\text{ОК}}$ — энергии связи этих атомов с катализатором; $-E_1$, $-E_2$, $-E_3$ — энергетические барьеры и ε_1, ε_2, ε_3 — энергии активации, соответственно: 1) дегидрогенизации углеводородов, 2) дегидрогенизации и 3) дегидратации спиртов — при условии, что эти реакции лимитирует адсорбционная стадия образования дублетного комплекса [1]. Все энергетические величины выражены в *ккал/М*. Если реакции (1), (2) и (3) — второстадийные [1], то изменятся выражения для E_1, E_2, E_3 и уравнение (1) заменится следующим:

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{3}(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) - Q_{\text{ОК}} + 59{,}3. \qquad (6)$$

Чтобы по уравнению (1) рассчитать ε_1 для BeO, MgO, ZnO и CdO, надо знать ε_2, ε_3 и $Q_{\text{ОК}}$ для этих окислов; мы воспользовались величинами ε_2 и ε_3 изопропилового спирта, найденными экспериментально для BeO, MgO, ZnO и CdO Крыловым, Рогинским и Фокиной [3], а в качестве энергии связи $Q_{\text{ОК}}$ кислорода реагирующей молекулы с катализатором взяли среднюю энергию одной валентной связи металла с кислородом $Q_{\text{O-Me}}$ (где Me — атом Be, Mg, Zn или Cd), вычисленную нами термохимическим методом [4—6]; $Q_{\text{O-Me}}$ получены для всех соединений типа MeO и $Me(OH)_2$, и результаты усреднены для каждой пары MeO и $Me(OH)_2$ (табл. 1). Следует считать, что в рассматриваемых окислах, как и в Cr_2O_3 [7], активными центрами дегидрогенизации углеводородов, дегидрогенизации и дегидратации спиртов являются преиму-

щественно атомы металла. Если полагать активными центрами атомы кислорода, то в этом случае $Q_{O-K}=Q_{O-O}$; однако с химической точки зрения образование перекисей в данных условиях слишком мало вероятно.

Таблица 1

Расчет ε_1 из ε_2, ε_3 и Q_{OK} (*ккалМ*)

Катализатор MeO	Q_{Me-O} — тепловой эффект реакции $Me+O\to MeO$	$Q_{Me(OH)_2}$ — тепловой эффект реакции $Me+2OH\to Me(OH)_2$	Q_{O-Me} — энергия одной валентной связи: MeO	Me(OH)₂	средняя	Способ приготовления MeO	Экспериментальные: ε_2	ε_3	Вычисленные: ε_1
BeO	205,1	218,1	102,6	109,0	105,8	Из карбоната прокаливанием	29,0	35,0	99,8
						Из нитрата прокаливанием	21,0	35,0	94,6
						Из нитрата осаждением NaOH	25,0	36,0	97,8
						Осаждением из $BaCl_2$	27,0	32,0	95,6
MgO	203	223,3	101,5	111,1	106,3	Осаждением NaOH из сульфата	10,0	14,0	73,7
						Прокаливанием карбоната	28,0	32,0	97,7
						Из нитрата осаждением NaOH	21,0	30,0	91,7
						Из нитрата осаждением аммиаком*	13,5	26,3	84,2
ZnO	142,3	154,8	71,1	77,4	74,2	Осаждением NaOH из сульфата	13,0	26,0	51,6
						Из нитрата осаждением NaOH	12,0	18,0	45,6
						Из нитрата осаждением NaOH (другая методика)	13,0	18,0	46,2
CdO	120,0	134,6	60,0	67,3	63,6	Из нитрата осаждением NaOH	10,0	24,0	39,6
						Из нитрата осаждением NaOH (другая методика)	8,0	17,0	31,6
						Осаждением NaOH из нитрата (другой способ)	11,0	19,0	35,0
						Разложением карбоната	14,0	24,0	40,4
						Из нитрата разложением	16,0	24,0	41,6

* По нашим экспериментальным данным.

Из табл. 1 следует, что способ приготовления влияет на ε_1 меньше, чем природа катализатора; ε_1 уменьшается в ряду BeO, MgO, ZnO, CdO. Вычисленные ε_1 для BeO и MgO по порядку величин близки к величинам энергии разрыва связей C—H (90,5 *ккал/М*) и C—C (66,2 *ккал/М*), что указывает на невозможность каталитической дегидрогенизации углеводородов на этих окислах. Действительно, в литературе нет сведений о BeO и MgO как катализаторах дегидрогенизации углеводородов. Кроме того, нами показано (табл. 1) что MgO, приготовленная из нитрата осаждением аммиаком, легко дегидрирует и дегидратирует изопропиловый спирт в интервале 313—395°, но не дегидрирует циклогексан

даже при 550°. Найденные по уравнению (1) величины ε_1 для ZnO значительно меньше, чем ε_1 для BeO или MgO и близки к экспериментальным значениям ε_1 на окисных катализаторах. Эти результаты находятся в согласии с работой [8], где было экспериментально показано, что ZnO дегидрирует некоторые углеводороды. Для CdO величины ε_1 меньше, чем ε_1, для ZnO. Это позволяет ожидать, что на CdO углеводороды будут дегидрироваться еще легче. Такой же вывод следует и из рассмотрения положения адсорбционного потенциала [1] q_1 дегидрогенизации углеводородов на BeO, MgO, ZnO и CdO (точнее его секущей) на вулканообразной кривой. Из уравнения (2), в котором

$$2Q_{\text{СК}} + 2Q_{\text{НК}} = q_1, \qquad (7)$$

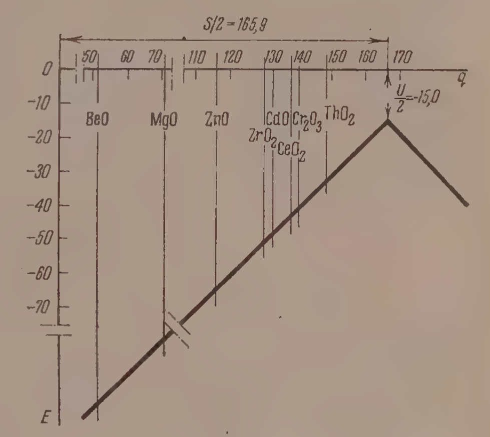
вытекает, что

$$q_1 = E_1 + 2Q_{\text{СН}} \qquad (8)$$

или с учетом (5)

$$q_1 = 2Q_{\text{СН}} - \frac{4}{3}\varepsilon_1 \qquad (9)$$

Вычисленные по уравнению (9) с использованием значений ε_1 из табл. 1 величины q_1 для BeO, MgO, ZnO и CdO представлены в табл. 2 и на фиг. 1. Для окислов Cr_2O_3, CeO_2, ZrO_2, ThO_2, дегидрирующих углеводороды, q_1 рассчитаны по уравнению (7) из экспериментально найденных кинетическим методом энергий связей [7, 9—11] с учетом данных Коттрелла для $Q_{\text{ОН}}$, $Q_{\text{СО}}$, $Q_{\text{СН}}$ [2].



Фиг. 1. Зависимость q_1 от природы катализатора

Таблица 2

Адсорбционный потенциал q_1 на различных окислах (*ккал/М*)

Катализаторы различного способа приготовления	Адсорбционный потенциал q_1			Катализаторы различного способа приготовления	Адсорбционный потенциал q_1		
	минимальный	максимальный	средний		минимальный	максимальный	средний
q_1, вычисленные по уравнению (9)				q_1, вычисленные по уравнению (7)			
BeO	47,8	54,9	51,3	Cr_2O_3 [7]	129,0	151,0	140,0
MgO	58,7	82,7	70,7	CeO_2 [9]	—	—	138,2
ZnO	112,2	120,2	116,2	ZrO_2 [10]	124,2	136,6	130,4
CdO	125,5	139,0	132,3	ThO_2 [11]	144,4	152,0	148,2

Из табл. 2 и фиг. 1 видно, что q_1 для BeO и MgO лежат далеко от вершины вулканообразной кривой, а q_1 для ZnO и особенно для CdO расположены в области значений q_1 для катализаторов, дегидрирующих циклогексан. Величины ε_1, полученные по уравнению (6), колеблются от —7,0 до +12,0 *ккал/М* в ряду BeO, MgO, ZnO, CdO. Такие низкие значения свидетельствуют о неприменимости двустадийной схемы к реакциям (1), (2), (3) и, следовательно, о том, что эти реакции действительно первостадийные [1].

Необходимо отметить, что расчет ε_1 по уравнению (1) или (6) является приближенным. Основная неточность заключается в том, что на поверхности катализатора величина $Q_{\text{O-Me}}$ меньше, чем вычисленная термохимическим методом. Если рассчитывать величины ε_1, используя

в качестве Q_{OK} среднюю энергию одной координационной связи металла с кислородом и допустив постоянную координационную ненасыщенность атомов металла на поверхности окислов, то получим ε_1, меньшие, чем найденные с использованием Q_{O-Me}, причем последовательность энергий активации сохраняется неизменной. Очевидно, что более важной, чем абсолютные значения ε_1, является их последовательность, на которую не влияет указанная неточность. Таким образом расчет показывает, что углеводороды должны дегидрироваться на ZnO и с большей легкостью — на CdO; последнее мы решили проверить экспериментально.

В литературе нет работ, посвященных изучению CdO как катализатора дегидрогенизации углеводородов. Другие каталитические свойства CdO изучены мало. Известно [3, 12—14], что CdO катализирует дегидрогенизацию и дегидратацию различных спиртов и кетонизацию кислот. При этом всегда происходит частичное восстановление CdO до металла [3, 12—15] водородом, спиртом, кислотой, кетоном, альдегидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись кадмия была приготовлена нами из 15%-ного раствора $Cd(NO_3)_2$ (ч. д. а.) осаждением 15%-ным водным раствором аммиака при комнатной температуре. Гидроокись отмывалась от NO_3' декантацией 200 *л* дистиллированной воды. $Cd(OH)_2$, содержащая следы NO_3', формовалась и высушивалась при 110°. Полное удаление NO_3' было достигнуто в результате дегидратации $Cd(OH)_2$ при 300° и последующего прогрева CdO в каталитической трубке при 500° в токе воздуха, не содержащего CO_2. Окись кадмия таблетировалась под давлением 150 *атм* и измельчалась до 1—0,5 *мм*. Рентгенографически было показано, что CdO получена в кристаллической форме.

Опыты проводились в проточной системе на автоматизированной установке [16—20] для изучения каталитических реакций, разработанной в нашей лаборатории. Для контроля за тепловыми процессами на катализаторе применена дифференциальная термопара. До и после опыта через каталитическую трубку пропускался азот, не содержащий кислорода. Между опытами катализатор регенерировался воздухом. Константы исходных веществ совпали с известными из литературы. Скорость подачи жидких веществ 0,23 *мл/мин*, газообразных веществ 10,0 *мл/мин* при НТД. Объем каждой порции катализатора 4,6 *мл*, вес 9,2 *г*, длина слоя 25 *мм*.

Превращение циклогексана изучено в интервале 458—540° (табл. 3, А); до 487° оно незначительно (тепловой эффект практически равен нулю); качественными реакциями в катализате обнаружены бензол, циклогексен и вода. При 487—522° степень превращения увеличивается. Газообразные продукты отсутствуют. В холодной части трубки образуется налет, являющийся, как показывают качественные реакции [21], кадмием. Таким образом, в ходе реакции CdO восстанавливается до металла, причем часть Cd испаряется и оседает в холодной зоне трубки, часть образует амальгаму с металлом термопары, сильно изменяя общую э. д. с., что делает дифференциальную термопару чувствительным индикатором процесса восстановления катализатора.

Циклогексен выделен в виде продукта присоединения адипиновой кислоты [22], бензол обнаружен по реакции с хлоридом сурьмы в четыреххлористом углероде [23], вода — по реакции с прокаленной $CuSO_4$. Циклогексен определялся методом бромных чисел. Так как вода, циклогексен и бензол образуются в реакциях I или II (см. обсуждение результатов), оказалось возможным определять бензол по количеству воды, рассчитанному по результатам определения циклогексена до и после удаления воды поташом; при этом учитывалась вода,

Таблица 3

А. Превращение циклогексана на CdO

Температура °С	Состав катализата, вес. %				Превращение на исходный циклогексан (циклогексен), мол. %		*m*—объем газообразн. продуктов, *мл/мин.* НТД	Состав газообразных продуктов, об. %		
	C_6H_{12}	C_6H_{10}	C_6H_6	H_2O	C_6H_{10}	C_6H_6		$C_nH_{2n\pm2}$	C_nH_{2n}	CO_2
457	~100,0	Следы								
475	~100,0	»								
487	89,0	1,8	5,2	4,0	1,9	6,1				
495	76,1	2,5	12,3	9,1	2,8	14,5				
510	81,1	2,9	9,1	6,9	3,2	10,4				0,3
522	72,1	3,1	14,3	10,5	3,6	17,0				0,4
530		12,3	15,0	Крекинг			2,1	68,3	28,5	3,2
550		21,7	19,3	»			6,7	43,8	50,1	6,1
522	~100,0	Полностью восстановленный катализатор					—	—	—	—
Б. Превращение циклогексена на CdO										
450		100,0	Следы							
470		88,3	7,8	3,4		8,7				
485		73,5	19,4	8,5		21,6				0,3
500		74,6	17,1	7,5		19,3				0,4
510		70,3	20,3	8,8		23,0				0,3
519,5			24,9	Крекинг			4,1	52,3	46,1	1,6

выделившаяся при образовании циклогексена. Кроме того, бензол и циклогексан определялись по показателю преломления катализата после удаления циклогексена меркурированием [23] и воды — поташом; содержание воды рассчитывалось по количеству бензола и циклогексена. С повышением температуры содержание бензола и циклогексена в катализате увеличивается незначительно, что связано с восстановлением катализатора и с уменьшением его активности. Металлический Cd не дегидрирует циклогексан (табл. 3, А).

Превращение циклогексена в бензол изучено в интервале 470—520° (табл. 3, Б). В аналогичных условиях циклогексан превращается в бензол в меньшей степени. Циклогексадиен в катализате не обнаружен. По-видимому, необратимый катализ не происходит, так как в катализате нет циклогексана: суммарное содержание циклогексена, воды, бензола составляет ~100%. Индентификация продуктов реакции и анализ катализата описаны выше.

Превращение бутилена в бутадиен изучено в интервале 575—605° (табл. 4) в атмосфере азота. Максимальная степень превращения 5,6%. В продуктах реакции содержится до 2,7% CO_2.

Таблица 4

Превращение бутилена на CdO

Температура, °С	Состав газообразных продуктов, об. %			Степень превращения на исходный бутилен, об. %
	бутилен	бутадиен	CO_2	
560	—	—	—	
575	97,8	1,9	0,3	1,9
585	97,5	2,1	0,4	2,1
593	92,2	5,4	2,4	5,5
605	91,8	5,5	2,7	5,6

Превращение пиперидина в пиридин изучено в интервале 465—520° (табл. 5). В катализате обнаружены пиридин по реакции [23] с $CdCl_2$, пиперидеин по реакции обесцвечивания слабого раствора перманганата [24], пиперидин по реакции с нитропруссидом натрия и уксусным альдегидом [25]. Отогнанный с водяным паром пиридин выделен в виде пикрата [23, 24] (т. пл. 164°). Состав катализата определялся по показателю преломления n_D^{20} смеси пиперидин — пиридин (вода предварительно удалялась). Зависимость n_D^{20} от содержания компонентов близка к линейной [24]. Анализу мешает пиперидеин, присутствующий, по-видимому, в количестве нескольких процентов в виде смеси изомеров [24]. Результаты анализа позволяют предположить, что пиперидин превращается в пиридин через пиперидеин.

Таблица 5

Превращение пиперидина на CdO

Температура ытов, °C	n_D^{20} катализата (без воды)	Весовой процент пиридина в катализате	Степень превращения на исходный пиперидин, мол. %	*m*—объем газообр. продуктов, *мл/мин*, НТД	Состав газообразных продуктов об. %		
					углеводороды		CO_2
					предельные	непредельные	
465	1,4515	—	—	—			
470	1,4517	Следы					
481	1,4527	2,2	2,5				
493	1,4539	5,1	5,6				
505	1,4590	13,2	14,6				0,8
520	1,4580	11,4	12,7				0,7
531	1,4679	24,6	Крекинг	5,4	23,5	73,1	3,4

Метан в интервале 500—595° не восстанавливает CdO (контроль по показаниям дифференциальной термопары и по газовому анализу). Восстановление CdO углеродом, получающимся при частичном обугливании рассматриваемых веществ,— термодинамически возможный процесс,— происходит до 600° в незначительной степени, так как CO_2 в газообразных продуктах почти отсутствует (см. табл. 3—5), причем $CdCO_3$ выше 450° не образуется [25].

Таким образом, превращения на CdO циклогексена, бутилена, пиперидина аналогичны превращению циклогексана: в катализате — продукты дегидрогенизации соответствующего вещества и вода; катализатор восстанавливается до металла, водород не выделяется.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Анализ экспериментальных данных показывает, что происходят реакции двух типов: каталитическая дегидрогенизация на CdO с восстановлением катализатора водородом (I) и одновременно восстановление CdO исходным веществом (II), например в случае бутилена:

$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} \text{а)}\ C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6 + H_2 \\ \text{б)}\ CdO + H_2 \longrightarrow Cd + H_2O \end{array} \qquad \text{II)}\ CdO + C_4H_8 \longrightarrow Cd + H_2O + C_4H_6$$

Такое заключение согласуется со следующими данными:

1. Показано [14], что на CdO каталитическая дегидрогенизация изопропилового и этилового спиртов сопровождается одновременным частичным восстановлением катализатора спиртом и водородом, полученным при дегидрогенизации. По термодинамическому расчету CdO в условиях дегидрогенизации углеводородов должна еще легче вос-

танавливаться водородом, который может совсем не выделяться в азовую фазу, что и наблюдается на опыте. В этом случае наличие аталитической реакции не доказывается непосредственно (по водо- оду), но, очевидно, ее возможность не исключается.

2. Реакция II термодинамически тождественна реакции I, но Ia е совпадает с II. Нами рассчитаны K_p этих реакций при различных емпературах (427—605°) для всех изученных веществ. Оказалось. то во всех случаях (кроме реакции бутилен→бутадиен) равновесие олностью сдвинуто вправо, хотя K_p реакций типа Ia на 2—4 порядка еньше, чем K_p реакций II. В условиях проточной системы вследствие ысокой летучести [6] кадмия возможно его образование непосредствен- о в парообразном состоянии. В этом случае для бутилена и пипери- ина K_p реакций II почти не отличаются от K_p реакций Ia, а для иклогексана и циклогексена даже на порядок меньше, чем K_p реак- ий Ia. Таким образом, расчет K_p указывает на приблизительно оди- аковую термодинамическую вероятность реакций типа Ia и II.

3. Экспериментальные и расчетные данные ясно показывают, что сегда наряду с реакцией II происходит реакция I. Превращения рас- матриваемых веществ начинаются при температурах, обычных для х каталитической дегидрогенизации на окислах. В продуктах еакций — в основном вещества, получаемые обычно в результате ка- алитической дегидрогенизации исходных веществ. Метан, не способ- ый каталитически дегидрироваться, не восстанавливает CdO, хотя, ак показывает термодинамический расчет, восстановление возможно заметной степени уже при 520°. Вследствие большой (23,6 *ккал/М*) нергии связи кадмия с углеродом, вычисленной по термохимическим анным работы [26], углеводороды, по-видимому, адсорбируются на CdO группой

```
C——C
|     |
H     H
```

не только двумя водородными атомами. Такая адсорбция является нергетически более выгодной. Наблюдаемые на опыте бо́льшие, по равнению с теплотой адсорбции H_2, величины теплот адсорбции исход- ых веществ подтверждают это предположение. В результате обе вязи C — H значительно ослабляются, что может привести к отщепле- ию водорода (т. е. к каталитической реакции), который соединится частью атомов кислорода, непосредственно связанных с Cd, при этом тарые каталитические центры постепенно разрушаются, но могут воз- икнуть новые.

ВЫВОДЫ

1. На основании мультиплетной теории оценена заранее способ- ость BeO, MgO, ZnO и CdO дегидрировать углеводороды. Расчет пока- ывает, что ZnO и CdO должны катализировать реакции этого типа, отличие от BeO и MgO.

2. Экспериментально показано, что на CdO дегидрируются цикло- ексан, циклогексен, пиперидин, и бутилен, при этом одновременно атализатор восстанавливается водородом и исходным веществом до еталла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Ж. Русск. хим. о-ва 61, 909 (1929); Ж. общ. химии 12, 33 (1942); 16, 799 (1946); Учен. зап. МГУ 175, 97 (1957).
2. П. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
3. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 421.
4. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 12, 337 (1942); Докл. АН СССР 107, 85 (1956).
5. В. Н. Кондратьев, Успехи химии 26, 861 (1957).
6. F. D. Rossini и др., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952.
7. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии 30, 1367, 1636 (1956); Докл. АН СССР 94, 49 (1954); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1256.
8. А. А. Баландин и И. Д. Рождественская, Ж. физ. химии, вып. 4, 872 (1960).
9. А. А. Толстопятова и А. А. Баландин, Ж. физ. химии 32, 1831 (1958).
10. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и В. А. Ферапонтов, Докл. АН СССР 103, 611 (1955).
11. А. А. Баландин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 624.
12. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1932.
13. А. М. Рубинштейн, Acta phys. chim. URSS 7, 101 (1937); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1937, 1417.
14. В. А. Комаров, Учен. зап. ЛГУ 169, 29, 36, 41 (1953).
15. В. А. Комаров, В. М. Дроздова и Г. А. Шиф, Учен. зап. ЛГУ 150, 79 (1951).
16. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Заводск. лаборатория 13, 121 (1947).
17. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Заводск. лаборатория 16, 244 (1950).
18. В. В. Патрикеев и В. А. Ферапонтов, Передовой научно-технический и производственный опыт, П-57-75/11, Изд. филиала ВИНИТИ (1957); Вестн. АН СССР, вып. 12, 33 (1958).
19. В. В. Патрикеев и И. Р. Коненко, Передовой научно-технический и производственный опыт, Э-58-93/20, Изд. филиала ВИНИТИ (1958).
20. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии 14, 57 (1944); Сб. «Проблемы кинетики и катализа», М.— Л., Изд. АН СССР 5, 198 (1948).
21. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1948.
22. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.
23. К. Г. Бауер, Анализ органических соединений, ИЛ, М., 1953.
24. А. П. Терентьев и С. М. Гурвич, Сб. статей по общей химии, 2, Изд. АН СССР, М.— Л., 1953, стр. 1105.
25. Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М., 1955.
26. C. M. Laurie, L. H. Long, Trans. Faraday Soc. 53, 1431 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Н. И. МЕДВЕДЕВА, М. Б. НЕЙМАН Е. С. ТОРСУЕВА

СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТАНА В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ И ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Кинетический метод [1] применения меченых атомов позволяет ре-ить достаточно трудную задачу раздельного определения скоростей рямой и обратной реакций при обратимых процессах. Мы исследо-али обратимую реакцию термического разложения этана

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2^{14}H_4 + H_2 \qquad (1)$$

условиях равновесия при температурах 600 и 554°. В нагретый квар-евый реакционный сосуд объемом 725 *мл* вводилась равновесная месь этана, водорода и этилена, ме-енного радиоактивным углеродом C^{14}, общим давлением 142 *мм* рт. ст. при 00° и 146 *мм* рт. ст. при 554°. Состав равновесной смеси представлен в абл. 1.

Таблица 1

Состав равновесной смеси в опытах по изучению реакции $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$

Давление *мм* рт. ст.	Температура °С	
	600	554
$P_{общ.}$	142	146
$P_{C_2H_6}$	70	100
$P_{C_2H_4}$	36	23
P_{H_2}	36	23

Несмотря на то, что давление остается неизменным, в такой равно-весной системе все время идут с рав-ыми скоростями два противополож-ных процесса — расходования и обра ования каждого из компонентов смеси. Таким образом, анализируя по ходу реакции продукты методом хро-атермографии [2] и измеряя удельную активность этана и этилена, ы можем по скорости накопления $C_2^{14}H_6$ или по скорости расходо-ания $C_2^{14}H_4$ определить скороть прямой реакции в равновесной систе-е [1]. На фиг. 1 и 2 дано изменение удельной активности этилена

Таблица 2

аланс активности исходных и конеч-ных продуктов (T=600°С)

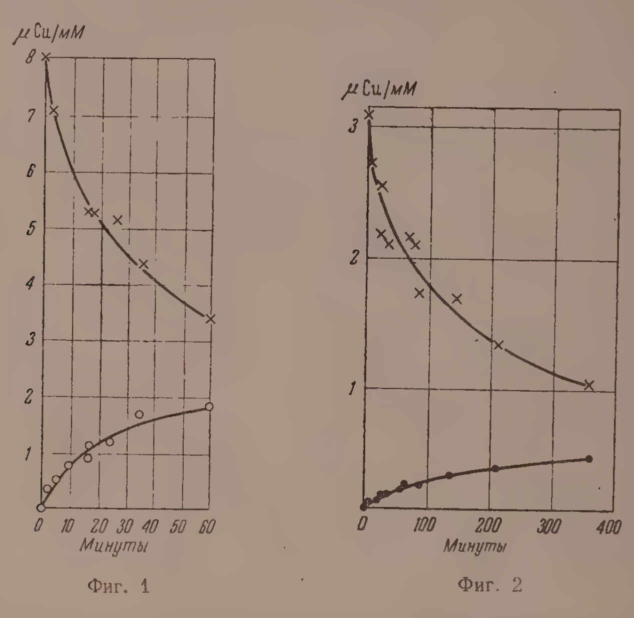
τ мин.	$I_{C_2H_6}$ μCu	$I_{C_2H_4}$ μCu	ΣI μ Cu	$\frac{\Sigma I}{I_0}$ 100%
0	0	3,8	3,8	100
3	0,3	3,4	3,7	97
10	0,7	2,9	3,6	95
16	0,9	2,5	3,4	90
17,5	1,0	2,5	3,5	92
25	1,2	2,5	3,7	97
35	1,6	2,1	3,7	97
60	1,7	1,6	3,3	87

Таблица 3

Баланс активности исходных и конечных продуктов (T=554°С)

τ мин.	$I_{C_2H_6}$ μCu	$I_{C_2H_4}$ μCu	ΣI μCu	$\frac{\Sigma I}{I_0}$ 100%
0	0	1,07	1,07	100
5	0,07	0,95	1,02	96
20	0,11	0,88	0,99	93
30	0,16	0,75	0,91	85
40	0,19	0,72	0,91	85
60	0,24	0,73	0,97	91
70	0,29	0,72	1,01	95
90	0,30	0,60	0,90	84
140	0,42	0,58	1,00	94
210	0,52	0,46	0,98	92
360	0,65	0,35	1,00	94

и этана со временем в условиях равновесия при температурах 600 и 554°. Удельные активности I выражены в микрокюри/миллимоль газа. При сведении баланса активности между исходными и конечными продуктами мы получили в большинстве измеренных точек отклонение на 3—6% от введенной активности, и лишь в нескольких точках это отклонение достигает 10—15%. Баланс активности продуктов приведен в табл. 2 и 3.



Фиг. 1 Фиг. 2

Скорость образования этилена, т. е. скорость прямой реакции в равновесной системе [1], была определена при помощи кинетического метода по формуле

$$w_{\text{равн}} = \frac{[C_2H_6[}{\beta - \alpha} \frac{d\alpha}{dt}; \tag{2}$$

где α — удельная активность этана; β — удельная активность этилена. Значения $w_{\text{равн}}$, полученные таким методом, для температур 600 и 554° приводятся в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Скорость распада этана в условиях равновесия
$C_2H_6 \rightleftarrows C_2^{14}H_4 + H_2$
(T=600°C)

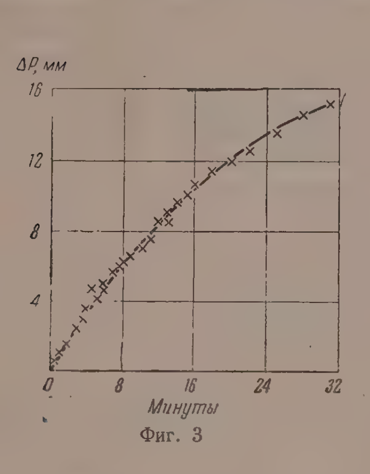
τ мин.	$w_{\text{равн.}}$ $\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{мин}}$
10	0,66
15	0,62
20	0,55
25	0,56
30	0,53

Таблица 5

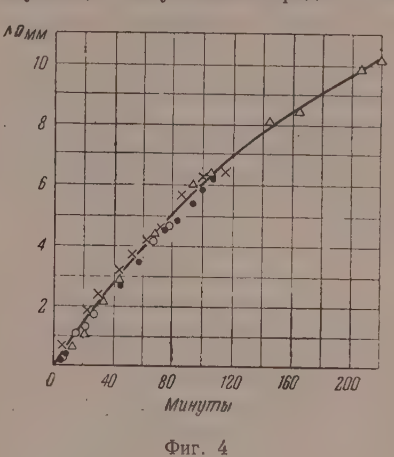
Скорость распада этана в условиях равновесия
$C_2H_6 \rightleftarrows C_2^{14}H_4 + H_2$
(T=554°C)

τ мин.	$w_{\text{равн.}}$ $\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{мин}}$
45	0,096
60	0,094
90	0,095
120	0,088
150	0,081
180	0,083
210	0,085

Как видно из табл. 4 и 5, значения $w_{равн}$ не остаются постоянными, а несколько уменьшаются со временем. По всей вероятности, это связано с образованием по ходу реакции побочных продуктов [3] (метан, пропилен и высшие углеводороды), а поэтому значения $w_{равн}$, полученные в начале реакции, в отсутствие побочных продуктов, заслуживают предпочтения.



Фиг. 3



Фиг. 4

В 1956 г. Воеводским [4] был предложен для обратимых процессов метод индикации цепных реакций. Автор считает, что большие скорости цепных процессов связаны с образованием сверхравновесных концентраций радикалов в таких процессах. Поэтому в случае цепной реакции

$$A \rightleftarrows B \quad (3)$$

концентрация хотя бы одного из радикалов в условиях равновесия $[R_i]_{равн}$ должна быть меньше концентрации того же радикала $[R_i]$ при протекании реакции вдали от равновесия

$$[R_i]_{равн} < [R_i] \quad (4)$$

Таблица 6

Сравнение скоростей распада этана в условиях равновесия $w_{равн}$ и вдали от равновесия (w)

	p мм рт. ст./мин.	
	при 600°	при 554°
$w_{равн}$	0,66	0,096
w	0,75	0,07

Известно, что измерение абсолютных концентраций радикалов в ходе реакции затруднительно. Однако, если учесть, что мерой концентрации свободных радикалов в цепных процессах является скорость реакции, то сравнение скоростей реакции [3] в условиях равновесия и вдали от равновесия

$$w_{равн} < w$$

должно позволить установить цепной механизм реакции. Для экспериментальной проверки этого положения мы выбрали реакцию:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

Как описано выше, скорость прямой реакции $w_{равн}$ в такой системе была определена нами при помощи меченого этилена. Кроме того, мы оценили скорость распада чистого этана в отсутствие этилена и водорода. Этан был подвергнут термическому разложению в тех же условиях, в которых исследовалась равновесная реакция (1). Начальное давление p_0 этана в реакционном сосуде отвечало парциальному давлению $p_{C_2H_6}$ этана в рав-

новесной смеси. На фиг. 3 и 4 приведены кинетические кривые разложения этана при температуре 600 и 554°. Из начальных участков этих кривых определены скорости w разложения этана в отсутствие конечных продуктов. В табл. 6 сопоставлены измеренные нами скорости распада этана в условиях равновесной реакции и вдали от равновесия.

Как было указано, в цепных реакциях $w_{равн} < w$. Между тем наши опыты привели к неравенству $w_{равн} < w$ при 600° и $w_{равн} > w$ при 554°. Таким образом, мы должны считать, что в пределах погрешности измерений в случае исследованной нами реакции $w_{равн} \approx w$. Так как реакция термического распада этана, несомненно является цепной, мы можем заключить, что критерий Воеводского недостаточно чувствителен для установления цепного механизма процесса.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность В. В. Воеводскому за интерес к работе и участие в дискуссии.

ВЫВОДЫ

1. При помощи кинетического метода меченых атомов измерена скорость прямой реакции в процессе дегидрирования этана

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2{}^{14}H_4 + H_2$$

в условиях равновесия при 600 и 554°.

2. Идентификация цепного механизма реакции по сопоставлению скоростей реакции в отсутствие конечных продуктов и при равновесной концентрации их затруднительна.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии 28, 1235 (1954).
2. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов и Н. М. Туркельтауб, Докл. АН СССР 77, 435 (1951).
3. C. G. Silcocks, Proceed. Poy. Soc. A233, 465 (1956).
4. В. В. Воеводский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 415.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ, Ю. И. РУБЦОВ и Г. Б. МАНЕЛИС

КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТЕТРИЛА

Измерение скорости тепловыделения является одним из основных методов исследования кинетики различного рода химических реакций. В применении к взрывчатым веществам этот метод, наряду с другими (изучение кинетики разложения по газовыделению и по потере в весе), позволяет судить о характере реакции разложения ВВ, о наличии стадий при протекании процесса, о термической стойкости вещества и зависимости ее от различных примесей, количественно измерить влияние добавок на разложение ВВ. Кроме того, очень важно знать теплоту термического распада для расчетов критических условий теплового взрыва, так как именно выделение тепла при медленном термическом распаде приводит к повышению температуры системы и, в конечном итоге, к взрыву. Экспериментальных данных по теплоте термического разложения в литературе нет.

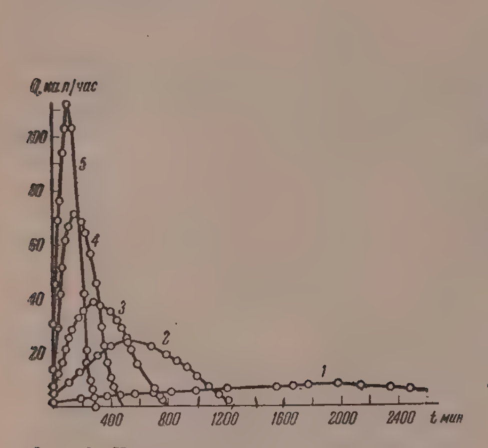
В связи с этим была поставлена работа по непосредственному изучению теплоты разложения взрывчатых веществ и кинетики тепловыделения в процессе распада. Для этой цели нами был применен дифференциальный калориметр с автоматическим регулированием, описанным ранее [1]. Этот прибор позволяет избежать основной трудности, возникающей при измерении тепловых эффектов медленных химических реакций. Кроме того, такой тип калориметра дает возможность получать непосредственно скорость тепловыделения в зависимости от времени, что удобно при вычислении кинетических характеристик реакции разложения ВВ.

В качестве первого объекта исследования был выбран тетрил $[C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)NO_2]$, кинетика термического разложения которого в настоящее время изучена сравнительно хорошо рядом авторов [2]. Кроме того, изучен состав и кинетика накопления газообразных и конденсированных продуктов реакции термического распада тетрила [3]. В наших опытах скорость тепловыделения реакции разложения исследовалась в интервале температур 130—155°. Величина навески выбиралась таким образом, чтобы максимальная скорость тепловыделения в калориметре не превышала 20 *кал/час*. Например при температуре 155° навеска была 0,15 *г*, а при 130°—0,8 *г*. Перегрев блоков калориметра относительно термостата был при таких навесках не более 0,2°, а перегрев вещества в ампуле, непосредственно измеренный медь-константановой дифференциальной термопарой, составлял не более 0,5°. Это позволило считать реакцию разложения тетрила в калориметре изотермической.

Мерой скорости тепловыделения в дифференциальном калориметре является мощность электрического тока, протекающего через постоянное сопротивление (R) нагревателя в компенсирующем блоке. При равенстве температур и констант охлаждения обоих блоков

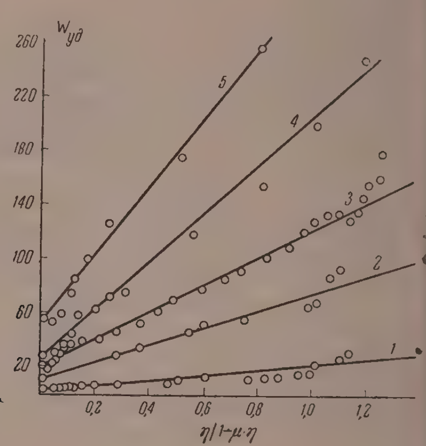
$$\frac{dQ}{dt} = 0{,}239\, I^2 R \frac{кал}{сек} = 861\, I^2 R \frac{кал}{час} \qquad (1)$$

Инерционность установки составляет ~5 мин.; она была оценена пропусканием электрического тока через нагреватели, помещенные в оба блока калориметра. Так как инерционность не позволяет добиться равенства температур в каждый момент времени, то силу тока приходится менять скачками, получая экспериментальную кривую в виде отдельных точек.



Фиг. 1. Кривые кинетики тепловыделения при разложении тетрила:

1 — 130°; *2* — 140°; *3* — 145°; *4* — 150°; *5* — 155°



Фиг. 2. Зависимость $W_{уд}$ от $\frac{\eta}{1-\mu\eta}$:

1 — 130°; *2* — 140°; *3* — 145°; *4* — 150°; *5* — 155°

Скоростные кривые тепловыделения при термическом разложении тетрила (в пересчете на 1 *г* вещества) в интервале температур 130—155° приведены на фиг. 1. Как видно из фиг. 1, разложение тетрила имеет самоускоряющийся характер. Так, напирмер, при 155° тепловыделение на 1 *г* исходного ВВ меняется с 30 *кал/час* в начале реакции до 112 *кал/час* при максимальной скорости, а при 130° скорость тепловыделения возрастает с 1,8 *кал/час* до 7,5 *кал/час* соответственно. Полная теплота разложения получалась интегрированием полученной скоростной кривой. Теплоты термического разложения тетрила в указанном интервале температур приведены в табл. 1.

Таблица 1

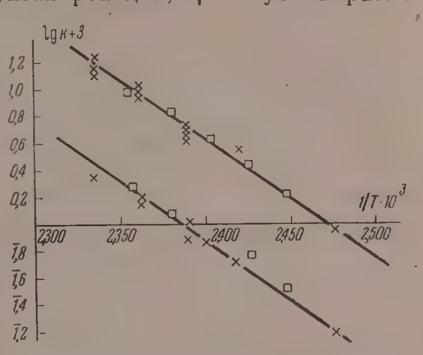
Температура °C	$k_1\cdot10^3$ мин$^{-1}$	$k_2\alpha\cdot(1-\mu)\cdot10^3$ мин$^{-1}$	Q *кал/г*	Температура °C	$k_1\cdot10^3$ мин$^{-1}$	$k_2\alpha\cdot(1-\mu)\cdot10^3$ мин$^{-1}$	Q *кал/г*
155	2,44	16,4	341	145	1,02	5,50	338
155	2,42	13,6	342	145	0,94	5,15	339
155	2,80	14,5	345	145	0,97	4,35	349
150	1,54	9,9	350	145	0,90	4,76	345
150	1,42	9,0	343	140	0,54	3,30	348
150	1,43	10,2	329	130	0,16	0,93	327
145	0,98	5,15	337				

Измеренная нами кинетика разложения тетрила описывается уравнением автокатализа первого порядка с учетом изменения объема ВВ в ходе реакции [4]

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1-\eta) + k_2\alpha(1-\mu)\cdot\frac{\eta\cdot(1-\eta)}{1-\mu\cdot\eta}, \qquad (2)$$

где $\mu = \frac{V_{нач} - V_{кон}}{V_{нач}}$ — глубина изменения объема в конденсированной фазе при полном разложении. Для тетрила $\mu = 0{,}23$ (в интервале температур 130—155°С); k_1 — константа скорости реакции первого порядка; k_2 — константа скорости каталитической реакции; α — доля катализатора в конденсированных продуктах реакции; η — глубина разложения вещества, определяемая как отношение количества тепла, выделившегося при разложении к данному моменту времени, к полному тепловому эффекту реакции

$$\eta = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} \cdot dt}{\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} \cdot dt} \qquad (3)$$



Фиг. 3. Зависимость lg$k$ от $1/T$ для мономолекулярной и автокаталитической реакций

Из уравнения (2) следует, что $W_{уд} = \frac{1}{1-\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt}$ должна быть прямо пропорциональна величине $\frac{\eta}{1 - \mu \cdot \eta}$. На фиг. 2 приведена зависимость $W_{уд}$ от $\frac{\eta}{1 - \mu \cdot \eta}$. Как видно из фиг. 2, удельная скорость линейно растет при изменении величины $\frac{\eta}{1 - \mu \cdot \eta}$. Константы k_1 и $k_2\alpha(1 - \mu)$ в уравнении (2), вычисленные из экспериментальных данных по кинетике тепловыделения, приведены в табл. 1.

Так как в подавляющем большинстве случаев кинетика термического разложения ВВ, в частности и тетрила, изучается по газовыделению или по потере в весе, было интересно провести сравнение этих данных с данными по кинетике тепловыделения. Благодаря тому, что скорость разложения тетрила сильно зависит от отношения массы вещества к объему реакционного сосуда [3], сравнение проводилось в одинаковых условиях; так как наши опыты ставились в открытых сосудах, то для сравнения была измерена кинетика разложения тетрила по потере в весе также в открытых сосудах. Вычисленные по уравнению (2) константы скорости реакции по данным этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура °С	$k_1 \cdot 10^3$ мин$^{-1}$	$k_2\ \alpha\ (1-\mu) \cdot 10^3$ мин$^{-1}$	Температура °С	$k_1 \cdot 10^3$ мин$^{-1}$	$k_2\ \alpha\ (1-\mu) \cdot 10^3$ мин$^{-1}$
151	2,37	9,2	143	0,91	4,31
151	1,95	10,2	143	0,98	4,38
147	1,17	6,4	139	0,66	2,63
147	1,30	6,7	139	0,62	2,88
147	1,30	6,3	135	0,37	1,67

На фиг. 3 приведена температурная зависимость констант скорости разложения тетрила, определенных по тепловыделению и по потере веса образца. Как видно из фиг. 3, численные значения констант, определенных разными методами, ложатся на прямые и практически с точностью до ошибок эксперимента совпадают между собой. Из темпе-

ратурной зависимости констант скорости были вычислены значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей

$$k_1 = 10^{15,6} \cdot e^{-\frac{36000}{RT}} \text{ мин}^{-1}$$

$$k_2\alpha(1-\mu) = 10^{17,4} \cdot e^{-\frac{38000}{RT}} \text{ мин}^{-1}$$

Таким образом, при изучении кинетики тепловыделения при термическом разложении тетрила удалось показать, что кинетические данные, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой. Наличие начальной стадии при разложении тетрила, обнаруженной при изучении зависимости скорости распада от величины отношения m/v [3], подтверждается наличием отклонений в зависимости удельной скорости от $\frac{\eta}{1-\mu\cdot\eta}$ от простой линейной закономерности вначале (до $\eta \approx 0,1$). Некоторый рост удельной скорости распада в конце процесса связан с медленной реакцией разложения остатка (тринитроанизол и N-метилтринитроанилин). В полном согласии с анализом продуктов разложения, который показал, что основными продуктами распада тетрила являются пикриновая кислота и тринитроанизол, получена величина теплового эффекта распада тетрила, равная в среднем 341 *кал/г*, намного меньшая, чем теплота взрыва.

ВЫВОДЫ

1. Измерена кинетика тепловыделения тетрила в интервале температур 130—155°. Средний тепловой эффект реакции разложения в исследованном интервале температур найден равным 341 *кал/г.*

2. Кинетика реакции разложения тетрила описывается уравнением автокатализа первого порядка с учетом изменения объема в ходе реакции.

3. Найдены кинетические константы, предэкспоненциальный член и энергия активации реакции разложения тетрила в исследованном интервале температур, показано совпадение кинетических констант, полученных по тепловыделению и потере в весе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Гальперин, Ю. Ф. Колесов, Ю. И. Рубцов, Передовой научно-технический и производственный опыт (в печати).
2. R. C. Farmer, J. Chem. Soc. 117, 1608 (1920); C. N Hunshelwood, J. Chem. Soc. 119, 721 (1921); I. B. Robertson, Trans. Faraday Soc. 44, 677 (1948); M. A. Cook, M. T. Abegg. Industr. and Engng. Chem. 48, N 6, 1090 (1956).
3. Ф. И. Дубовицкий, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов, Ж. физ. химии (в печати); Ф. И. Дубовицкий, Л. П. Смирнов, Г. Б. Манелис, Ж. физ. химии (в печати).
4. Ф. И. Дубовицкий, А. Г. Мержанов, Г. Б. Манелис, Докл. АН СССР, 121, № 4, 668 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Б. А. АРБУЗОВ и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФОСФОРОМ В КОЛЬЦЕ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСА- И ДИОКСАОКСИДОФОСФОРИНАНА

В последнее время значительно вырос интерес к циклическим эфи-рам фосфористой и фосфиновых кислот, содержащих гетероцикличе-ское кольцо с двумя атомами кислорода и атомом фосфора. Гетеро-циклические соединения, содержащие в цикле атом фосфора, связан-ный с атомом углерода и атомом кислорода, описаны в небольшом количестве. В ряде статей [1—5] предполагается возможность суще-ствования таких циклов, как промежуточных продуктов. В патенте Смиса [6] указывается на получение вышеприведенного типа соедине-ний путем отщепления воды от γ- и δ-оксиалкилфосфиновых кислот. Между фосфон-группой и карбоксильной группой существует извест-ная аналогия. Поэтому можно ожидать, что γ- и δ-оксифосфиновые кислоты, подобно γ- и δ-оксикарбоновым кислотам, будут давать со-единения, аналогичные лактонам. Недавно Смучкович [7] показал, что производные γ-(3-индолил)-γ-кетопропилфосфиновой кислоты суще-ствуют в кристаллическом состоянии в виде лактольной формы, что подтверждает аналогию между карбоновыми и фосфиновыми кисло-тами.

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу производ-ных фосфиновых кислот, аналогичных лактонам, путем внутримолеку-лярной циклизации за счет реакции переэтерификации. При действии δ-бромбутилацетата на триэтилфосфит был получен диэтиловый эфир (4-ацетоксибутил)фосфиновой кислоты (I)

$$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2Br + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow \underset{(I)}{CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2}$$

Кроме ожидаемого продукта (I) было выделено в небольшом коли-честве соединение, которое оказалось смешанным этиловым, 4-ацеток-сибутиловым эфиром (4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты (II).

Это вещество, очевидно, образовалось за счет действия δ-бромбу-тилацетата на эфир 4-ацетоксибутилфосфиновой кислоты

$$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2Br + CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5Br + \underset{(II)}{CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2{-}P(O)(OC_2H_5){-}O{-}CH_2{-}CH_2CH_2CH_2OOCCH_3}$$

При нагревании (I) с небольшим количеством фосфорной кислоты в качестве катализатора происходит реакция циклизации с отщеплени-ем уксусноэтилового эфира и образованием циклического эфира (III) (6-окса-1-этокси-1-оксидо-1-фосфоринана) [8].

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-P(=O)(OC_2H_5)\text{—}O\boxed{C_2H_5} \\ | \\ CH_2-CH_2-\boxed{OCOCH_3} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-P(=O)-OC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix} + CH_3COOC_2H_5$$

(III)

Подобным же образом при действии δ-бромбутилацетата на диэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты был получен этиловый эфир (4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты (IV), а отщеплением уксусноэтилового эфира от него 6-окса-1-этил-1-оксидо-1-фосфоринан (V)

$$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2Br + C_2H_5P(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-P(=O)(C_2H_5)OC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_2OCOCH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-P(=O)-C_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix} + CH_3COOC_2H_5 \qquad (IV)$$

(V)

Этим же путем при действии на триэтилфосфит и диэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты хлорметил β-ацетоксиэтилового эфира (VI) были получены эфиры соответствующих фосфиновых кислот(VII) и (VIII)

$$\underset{(VI)}{CH_3COOCH_2CH_2OCH_2Cl} + P(OC_2H_5)_3 \longrightarrow \underset{(VII)}{\begin{matrix} O-CH_2-P(=O)(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2CH_2-OCOCH_3 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{(IX)}{\begin{matrix} O-CH_2-P(=O)-OC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}}$$

$$\underset{(VIII)}{\begin{matrix} O-CH_2-P(=O)(CH_2CH_3)OC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_2OCOCH_3 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{(X)}{\begin{matrix} O-CH_2-P(=O)-CH_2CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}}$$

Таблица 1

Формула	Т. кип. °C (*р мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* выч.	*MR* найд.	Выход, %
$CH_3COOCH_2CH_2OCH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$	123—123,5 (0,5)	1,4380	1,1496	57,93	58,00	70
$CH_3COOCH_2CH_2OCH_2P(=O)(C_2H_5)OC_2H_5$	124—125 (0,5)	1,4470	1,1274	56,28	56,45	70
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2P(=O)(C_2H_5)OC_2H_5$	126—128 (0,5)	1,4490	1,0683	59,26	59,25	35
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$	117—118 (0,5)	1,4400	1,0897	61,47	60,97	52
$(CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2)P(=O)(OC_2H_5)(OCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_3)$	171—172 (0,5)	1,4490	1,1240	81,00	80,74	10

Отщеплением уксусноэтилового эфира от (VII) был получен 3,6-диокса-1-этокси-1-оксидо-1-фосфоринан (IX) и отщеплением уксусноэтилового эфира от (VIII) 3,6-диокса-1-этил-1-оксидо-1-фосфоринан (X).

Константы эфиров фосфиновых кислот приведены в табл. 1, а продуктов их циклизаций — в табл. 2.

Таблица 2

Формула	Т. кип. °С (p *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Выход, %
				выч.	найд.	
$O{-}CH_2{-}P(=O)(OC_2H_5)$ $CH_2{-}CH_2{-}O$ (цикл)	97—97,5 (0,5)	1,4336	1,2538	35,56	35,83	60
$O{-}CH_2{-}P(=O){-}C_2H_5$ $CH_2{-}CH_2{-}O$ (цикл)	115—116 (1)	1,4750	1,2317	33,96	34,28	82
$CH_2{-}CH_2{-}P(=O){-}C_2H_5$ $CH_2{-}CH_2{-}O$ (цикл)	87—88 (0,5)	1,4730	1,1211	36,93	37,03	62
$CH_2{-}CH_2{-}P(=O){-}OC_2H_5$ $CH_2{-}CH_2{-}O$ (цикл)	88—90 (0,5)	1,4588	1,1614	38,58	38,59	40

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диэтилового эфира (β-ацетоксиэтокси) метилфосфиновой кислоты. Реакция проводилась в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. При температуре 150° к триэтилфосфиту постепенно прикапывался β-ацетоксиэтилхлорметиловый эфир [9]. Скорость прикапывания регулировалась скоростью выделения хлористого этила. После двукратной разгонки из колбы Арбузова получен диэтиловый эфир (β-ацетоксиэтокси) метилфосфиновой кислоты с выходом 70%. Т. кип. 123° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,1496; n_D^{20}1,4380; вычислено *MR* 57,93; найдено *MR* 58,00. $C_9H_{19}O_6P$. Вычислено: P 12,30%; найдено: P 12,17; 12,17%.

Синтез этилового эфира этил-(β-ацетоксиэтокси) метилфосфиновой кислоты. К диэтиловому эфиру этилфосфинистой кислоты (19,3 *г*), помещенному в трехгорлой колбе с обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, при нагревании до 142° прикапывался β-ацетоксиэтилхлорметиловый эфир (19,5 *г*) с такой скоростью, чтобы можно было наблюдать равномерное горение хлористого этила, выделяющегося при реакции. Полученный в результате этой реакции продукт был дважды перегнан из колбы Арбузова; Т. кип. 124—125° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,1274; n_D^{20}1,4470; вычислено *MR* 56,28; найдено *MR* 56,45. $C_9H_{19}O_5P$. Вычислено: P 13,02%; найдено: P 12,83; 12,89%. Выход этилового эфира этил (β-ацетокси) этоксиметилфосфиновой кислоты 22,5 *г*, или 70% от теорет.

Синтез этилового эфира этил-(4-ацетоксибутил)фосфиновой кислоты. Реакция взаимодействия этилового эфира этилфосфинистой кислоты и δ-бромбутилацетата проводилась прямо в колбе Арбузова с той целью, чтобы сразу же по ходу реакции отгонять получающийся бромистый этил. Исходный δ-бромбутилацетат получен из тетрагидрофурана и бромистого ацетила. Бромистый ацетил прикапывался к тетрагидрофурану при температуре 90° (при рефлюксе тетрагидрофурана). В результате вакуумной разгонки продуктов реакции получен δ-бромбутилацетат с т. кип. 88—90° (10 *мм*) с выходом 87%; n_D^{20}1,4600; d_4^{20}1,3678.

К 8,8*г* эфира этилфосфинистой кислоты при нагревании до 130° прикапывался бромэфир. Разгонка дала продукт с т. кип. 126—128° (0,5 *мм*) в количестве 7,5 *г*, или 54% от теорет. После второй разгонки этилового эфира этил-(4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты чистого продукта с т. кип. 127° (0,5 *мм*) выделено 4,8 *г*, или 35% от теорет.; d_4^{20}1,0683; n_D^{20} 1,4490; вычислено *MR* 59,26; найдено *MR* 59,25. $C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено: Р 13,14%; найдено: Р 13,27; 13,12%.

Синтез диэтилового эфира (4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты. Реакция взаимодействия триэтилфосфита и δ-бромбутилацетата аналогична предыдущей реакции. К 60 *г* триэтилфосфита при нагревании до 130° прикапывалось 70 *г* δ-бромбутилацетата. В результате разгонки получен диэтиловый эфир (4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты с т. кип. 117—118° (0,5 *мм*); выход 52%; d_4^{20}1,4400; n_D^{20}1,0897; вычислено *MR* 61,47; найдено *MR* 60,97. $C_{10}H_{21}O_5P$. Вычислено: Р 12,30%; найдено: Р 12,44; 12,47%.

Кроме того, выделена высшая фракция с выходом 10%, с т. кип. 171—172° (0,5 *мм*). По константам и результатам анализа найдено, что этот продукт является смешанным этиловым 4-ацетоксибутиловым эфиром 4-ацетоксибутилфосфиновой кислоты; n_D^{20}1,4490; d_4^{20}1,1240; вычислено *MR* 81,00; найдено *MR* 80,74. $C_{14}H_{17}O_7P$. Вычислено: Р 9,18%; найдено: Р 9,56; 9,63%.

Синтез 3,6-диокса-1-оксидо-1-этокси-1-фосфоринана. При нагревании в колбе Арбузова в течение 10 час. до 175—180° 24 *г* диэтилового эфира (β-ацетоксиэтокси) метилфосфиновой кислоты с катализатором (0,5 *мл* фосфорной кислоты) происходит реакция циклизации с отщеплением уксусноэтилового эфира. Выделяется почти теоретическое количество уксусноэтилового эфира, который отгоняется сразу по мере его образования. Трехкратная разгонка в вакууме дает чистый продукт; т. кип. 97° (0,5 *мм*); выход 60%. n_D^{20}1,4536; d_4^{20}1,2538; вычислено *MR* 35,56; найдено *MR* 35,83. $C_5H_{11}O_4P$. Вычислено: Р 18,66%; найдено: Р 18,81; 18,62%. Полученный 3,6-диокса-1-оксидо-1-этокси-1-фосфоринан хорошо растворим в воде и других органических растворителях.

Синтез 3,6-диокса-1-оксидо-1-этил-1-фосфоринана. Реакция проводилась аналогично вышеописанной. 19,2 *г* этилового эфира этил-(β-ацетоксиэтокси)-метилфосфиновой кислоты с 0,5 *мл* фосфорной кислоты нагревались в течение 9 час. при 180°. Выделилось 82% от теории уксусноэтилового эфира. В результате разгонки получен продукт с т. кип. 116° (1 *мм*) с выходом 82%; d_4^{20}1,2317; n_D^{20}1,4750; вычислено *MR* 33,96; найдено *MR* 34,28. $C_5H_{11}O_3P$. Вычислено: Р 20,66%; найдено: Р 20,45; 20,64%.

Синтез 6-окса-1-оксидо-1-фосфоринана. Реакция аналогична предыдущим. Было взято 13,5 *г* этилового эфира этил-(4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты и 1 *мл* фосфорной кислоты. Уксусноэтиловый эфир отогнался с выходом 80%. Разгонкой в вакууме выделен продукт с т. кип. 87—88° (0,5 *мм*), выход 62% d_4^{20}1,1211; n_D^{20}1,4730; вычислено *MR* 36,93; найдено *MR* 37,03. $C_2H_{13}O_2P$. Вычислено: Р 20,94%; найдено: Р 20,42%.

Синтез 6-окса-1-оксидо-1-этокси-1-фосфоринана. Реакция аналогична предыдущим. Было взято 64 *г* диэтилового эфира (4-ацетоксибутил) фосфиновой кислоты и 2 *мл* фосфорной кислоты. Разгонкой в вакууме выделен продукт с т. кип. 88—90° (0,5 *мм*) с выходом 16,4 *г*, или 40% от теорет.; d_4^{20}1,1614; n_D^{20}1,4588; вычислено *MR* 38,58; найдено *MR* 38,59. $C_6H_{13}O_3P$. Вычислено: Р 18,90%; найдено: Р 18,79; 18,75%.

ВЫВОДЫ

1. Действием δ-бромбутилацетата и β-ацетоксиэтилхлорметилового эфира на триэтилфосфит и этиловый эфир этилфосфинистой кислоты были синтезированы эфиры соответствующих фосфиновых кислот.

2. Последние при нагревании в присутствии фосфорной кислоты отщепляют уксусноэтиловый эфир и дают производные 6-окса-1-оксидо-1-фосфоринана и 3,6-диокса-1-оксидо-1-фосфоринана.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
11.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Conant, M. Donald, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2337 (1920).
2. F. Allen, O. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2871 (1955).
3. C. B. Scott, J. Organ. Chem. **22**, 1118 (1957).
4. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 148.
5. Г. Х. Камай и В. А. Кухтин, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 91.
6. C. W. Smith, Chem. Abstrs 8252 (1954).
7. J. Szmuszkowicz, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3782 (1958).
8. L. Hechenbleikner, C. W. Pause and F. C. Lanoue, Chem. Abstrs 7297 (1958).
9. Б. А. Арбузов и Э. Н. Ухватова, Ж. общ. химии **29**, 503 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Б. А. АРБУЗОВ, В. С. ВИНОГРАДОВА и М. А. ЗВЕРЕВА

ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 6. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОР- И БРОМАЦЕТОНА С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ МОНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих работах [1] было показано, что реакция α-галоидкарбонильных соединений с триэтилфосфитом или диэтилфосфористым натрием протекает сложно. Наряду с нормальными продуктами реакции — эфирами β-кетофосфиновых кислот — образуются также непредельные эфиры фосфорной кислоты, а в случае диэтилфосфористого натрия — эфиры эпоксифосфиновых кислот. На направление реакции оказывает большое влияние природа галоида (Cl, Br), замещающей группы в α-галоидокетонах [1] и условия проведения реакции.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения аналогичных реакций с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты и натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты с целью выяснения влияния на течение реакции замены этоксильного радикала в триэтилфосфите или диэтилфосфористом натрии на этильный радикал, непосредственно связанный с фосфором.

При реакции взаимодействия хлорацетона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты [2] был получен с хорошим выходом продукт с т. кип. 56—57° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,0351; n_D^{20}1,4329; *MR* найдено 44,68. $C_7H_{13}O_3P\models$. Вычислено *MR* 44,98. Продукт при переэтерификации этиловым спиртом дал ацетон и диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты [3] в т. кип. 93—95° (22 *мм*); d_4^{20}1,0223; n_D^{20}1,4120. Титрование его перфталевой кислотой дало 100% непредельности, считая на одну двойную связь. Все эти данные указывали, что полученный продукт представляет смешанный этилизопропениловый эфир этилфосфиновой кислоты (I)

$$C_2H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup O-C\begin{matrix}\nearrow CH_2\\ \searrow CH_3\end{matrix}\\ \diagdown O-C_2H_5\end{matrix}$$

(I)

Спектр комбинационного рассеяния света этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I) содержал следующие частоты в $см^{-1}$:

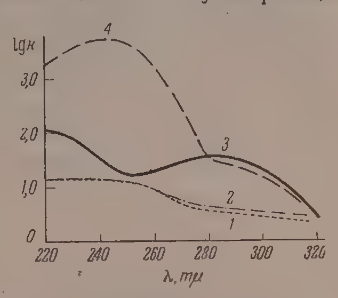
300 (2д*), 330 (2 д), 410 (1 д), 449 (0), 490 (2ш*), 534 (2), 683 (6 ш), 743 (2), 780 (2), 103 (2), 859 (1), 900 (1), 947 (1), 985 (4), 1033 (4 ш), 1101 (4), 1163 (1), 1235 (2д), 2262 (2), 1292 (2), 1370 (3), 1400 (4), 1448 (3), 1461 (4 ш), 1475 (0), 1660 (5 ш), 8728 (1 ш), 2776 (1), 2801 (1), 2870 (1 ш), 2884 (3), 2924 (6 ш), 2942 (4 ш), 2982 (4), 3003 (3 д), 3034 (2).

УФ-спектр поглощения этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I) приведен на фиг. 1. В растворе метилового спирта поглощение имело плавный характер (кривая *1*) с небольшим максимумом в области

* д — диффузная; ш — широкая.

длин волн, меньших 2400 Å, и не изменялось заметно в растворе метилового спирта, содержащего метилат натрия (кривая *2*). Отсутствие в спектре комбинационного рассеяния частоты валентного колебания группы C=O (1710—1715 *см*$^{-1}$) и наличие частоты 1660, соответствующей валентному колебанию группы C=C, а также отсутствие максимума, характерного для поглощения кетонной группы в УФ-спектре, подтверждают структуру полученного соединения как смешанного этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I).

Несколько иная картина была получена при взаимодействии диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты с бромацетоном. Как и в случае реакции между триэтилфосфитом и бромацетоном [4], сначала было выделено два продукта. Первый с следующими константами: т. кип. 53—55° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,0309; n_D^{20} 1,4305; *MR* найдено 44,7, близкими с таковыми вышеописанного продукта реакции диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты с хлорацетоном. Спектр комбинационного рассеяния продукта полностью совпал со спектром продукта (I), полученного из хлорацетона, что подтверждает получение смешанного этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты, и при реакции с бромацетоном. Второй продукт имел т. кип. 89—90° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,1436; n_D^{20} 1,4543.



Фиг. 1. Уф-спектры поглощения:

1 — этилизопропениловый эфир этилфосфиновой кислоты в CH_3OH; *2* — то же в $CH_3OH + CH_3ONa$; *3* — продукт с т.кип. 89—90° (0,5 *мм*) в CH_3OH; *4* — то же в $CH_3OH + CH_3ONa$

По аналогии с продуктом взаимодействия бромацетона с триэтилфосфитом [4] при реакции бромацетона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты можно было ожидать образования этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты (II)

$$C_2H_5{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3\end{matrix}$$

(II)

Как и следовало ожидать, для соединения (II) реакция переэтерификации продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) этиловым спиртом не прошла. Однако некоторые данные, полученные для соединения с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*), не согласовывались с формулой (II). Так, не удалось получить кристаллического 2,4-динитрофенилгидразона, титрование перфталевой кислотой дало ~7% непредельности. Элементарный анализ дал содержание фосфора на 1% меньше, нежели вычисленное значение для структуры (II). Молекулярная рефракция (42,17) значительно отличалась от вычисленного для структуры (II) значения (44,28). Таким образом, химические данные не давали ясной картины о строении высококипящего продукта. Дополнительные сведения о строении были получены при изучении спектров. Нами были сняты спектр комбинационного рассеяния света и спектр поглощения в ультрафиолетовой области. УФ-спектр продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) приведен на фиг. 1. Кривые поглощения продукта в растворе изооктана и в растворе метилового спирта (кривая *3*) полностью совпали и имели максимум поглощения 2800 Å, характерный для кетонов, минимум 2500 Å и максимум в области <2200 Å. В растворе метилового спирта, содержащего метилат натрия, наблюдалось сильное поглощение в области 2400 Å, что указывало на значительное содержание энолят-ионов в

щелочной среде (кривая *4*). Подобная картина наблюдалась нами в случае фосфонацетона и его гомологов [5].

Спектр комбинационного рассеяния света продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) содержал следующие частоты в *см*$^{-1}$:

273 (1 д), 321 (1), 392 (1 д), 442 (0), 460 (1 д), 518 (2), 574 (3), 612 (0), 670 (5), 690 (2), 780 (1), 810 (2), 850 (1), 936 (0), 979 (2), 1040 (3 ш), 1100 (3), 1121 (2), 1215 (3), 1236 (2 д), 1290 (3 ш), 1404 (3), 1446 (3 ш), 1461 (4), 1598 (0), 1657 (4), 1710 (4), 2734 (1 ш), 2870 (3 ш), 2886 (5), 2918 (6 ш), 2942 (4 ш), 2976 (5 ш), 3001 (3 ш), 3073 (1).

Рассмотрение спектра комбинационного рассеяния показало наличие частоты 1710 (4) *см*$^{-1}$, указывающей на присутствие кетонной группы, и частоты 1657 (4) *см*$^{-1}$, характерной для непредельной связи C=C. Присутствие в спектре частоты 1657 (4) *см*$^{-1}$ может быть объяснено примесью этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I) или энолизацией этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты (II⇄III)

$$C_2H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CH=\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}-CH_3 \end{matrix}$$

(III)

Очистка продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) перегонкой на эффективной колонке в 17 теоретических тарелок не дала изменения в константах. Спектр комбинационного рассеяния также не изменился, и интенсивность частоты 1657 *см*$^{-1}$ после перегонки вещества на колонке сохранила прежнее значение. Обращало на себя внимание различие характера поглощения: полоса 1660 *см*$^{-1}$ в спектре этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты несколько шире частоты 1657 *см*$^{-1}$ в спектре продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*). Таким образом, исключалась примесь этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I), кипящего значительно ниже.

Дальнейшими исследованиями удалось выяснить причину отклонений в химических и физических свойствах фракции с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) от таковых, соответствующих формуле строения (II). Анализ показал наличие в фракции 89—90° (0,5 *мм*) 8,3% брома, что указывало на наличие в фракции примесей, не отделяемых перегонкой на эффективной колонке. Разделение фракции 89—90° (0,5 *мм*) было проведено хроматографическим методом с использованием силикагеля *. Было выделено два вещества: первое с т. кип. 72—74° (1 *мм*); n_D^{20}1,4738; d_4^{20}1,3748, содержащее бром. По анализу и молекулярной рефракции оно соответствовало эмпирической формуле $C_7H_{14}O_3PBr$ ⌊—; *MR* найдено 52,55; вычислено *MR* 52,74.

Второе вещество с т. кип. 75—78° (1 *мм*); n_D^{20}1,4502; d_4^{20}1,0833 по анализу и молекулярной рефракции соответствовало этиловому эфиру этилацетонилфосфиновой кислоты (II).

Спектр комбинационного рассеяния света этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты (II) с т. кис. 75—78° (1 *мм*) содержал следующие частоты в *см*$^{-1}$:

277 (2), 323 (2), 378 (2 д), 392 (1), 441 (2 д), 459 (2), 518 (3), 576 (5), 616 (1), 670 (7 ш), 691 (0), 717 (1), 782 (2), 811 (4 ш), 850 (2), 980 (2), 1039 (3), 1101 (4), 1125 (3), 1211 (4), 1232 (2 д), 1290 (2), 1402 (3 ш), 1458 (5 ш), 1657 (0), 1710 (4), 2884 (2 д), 2919 (6 ш), 2948 (4 д), 2976 (5 ш), 3001 (2).

---

* Смотри экспериментальную часть.

Спектр продукта с. т. кип. 72—74° (1 *мм*) имел следующие частоты* в *см*$^{-1}$: 279 (0), 327 (0), 357 (1 д), 442 (0), 489 (1), 516 (1), 557 (2), 573 (1), 672 (3 ш), 743 (0), 793 (2), 810 (1 ш), 983 (2), 1039 (ш), 1102 (2), 1153 (1), 1235 (1), 1286 (1 ш), 1384 (2), 1446 (3), 1462 (3), 1657 (6), 2870 (1), 2887 (2 ш), 2923 (5 ш), 2945 (2 д): 2979 (3 ш), 3074 (2 ш).

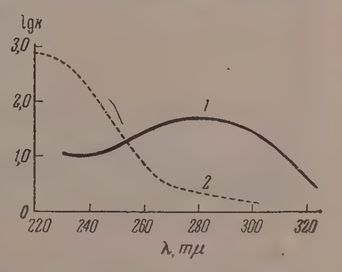
Рассмотрение приведенных спектров и сравнение со спектром продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) показало, что спектр последнего представляет наложение спектров выделенных хроматографией веществ, например содержит частоту карбонильной группы (1710) этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты и частот 1657, 3073 *см*$^{-1}$, характеризующих наличие связи C=C в продукте 72—74° (1 *мм*).

На основании приведенных химических и спектроскопических данных продукту при 72—74° (1 *мм*) можно приписать одну из следующих формул:

$$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2Br\end{matrix}\end{matrix} \qquad \text{(IV)}$$

$$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CHBr \\ \diagdown CH_3\end{matrix}\end{matrix} \qquad \text{(V)}$$

Образование продуктов (IV) и (V) можно было бы объяснить присутствием α,α- α,γ-дибромацетона в исходном монобромацетоне. Однако большая разница в точках кипения моно- и дибромацетона и большое количество фракций, соответствующих (IV) и (V), делают маловероятным наличие такого большого количества примеси дибромацетона в исходном монобромацетоне. Поэтому следует считать строение продукта с т. кип. 72—74° (1 *мм*), а также пути его образования окончательно невыясненными и требующими дальнейших исследований. Интересно отметить, что Якобсон, Гриффин, Прейс и Йенсен [6] при действии триэтилфосфита на йодацетон получили наряду с диэтилфосфонацетоном диэтилфосфорный эфир энольной формы диэтилфосфонацетона, что имеет аналогию с образованием бромсодержащего продукта (IV) или (V). Промежуточное галоидсодержащее соединение американскими авторами не выделено; механизм этой интересной реакции ими считается неясным.



Фиг. 2. Уф-спектры поглощения:

1 — этиловый эфир этилацетонилфосфиновой кислоты в CH_3OH; *2* — продукт с т. кип. 72—74° (1 *мм*) в CH_3OH

Выводы, сделанные из химических данных, и изучения спектров комбинационного рассеяния света получили дальнейшее подтверждение при рассмотрении УФ-спектров поглощения. Спектр этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты в растворе метилового спирта, представленный на фиг. 2 (кривая *1*), имел максимум поглощения 2800 Å, характерный для карбонильной группы. Вещество, с т. кип. 72—74° (1 *мм*) не имело поглощения в этой области и значительно поглощало в области меньших длин волн (фиг. 2, кривая *2*). Таким образом, спектр продукта с т. кип. 89—90° (0,5 *мм*) (фиг. 1, кривая *3*) представлял собой суммарное поглощение этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты (II) и непредельного продукта, содержащего бром.

Было изучено также взаимодействие натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты [7] с хлорацетоном. В результате реакции выделен продукт с т. кип. 81,5—82° (1 *мм*); d_4^{20}1,0914;

* Спектр снят с меньшей экспозицией ввиду сильного фона.

n_D^{20} 1,4505; найдено MR 43,92, $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено MR 44,23 *. По константам полученный продукт отличается как от этилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (I), так и от этилового эфира этилацетонилфосфиновой кислоты (II). Продукт не переэтерифицировался этиловым спиртом и возвращался в неизмененном виде, не давал динитрофенилгидразона. Титрование перфталевой кислотой показало отсутствие непредельности.

Указанные данные и аналогия с реакцией между хлор- и бромацетоном с диэтилфосфористым натрием, приводящей к образованию диэтилового эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты [1], позволяют сделать заключение, что выделенный продукт является этиловым эфиром этилэпоксиизопропилфосфиновой кислоты (VI)

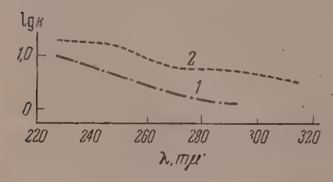
$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—C}(CH_3)—P(=O)\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

(VI)

Спектр комбинационного рассеяния продукта (VI) имел следующие частоты в $см^{-1}$:

230 (1), 285 (4 ш), 323 (4), 348 (1 ш), 466 (2), 525 (1), 582 (5), 513 (4), 709 (3 ш), 728 (1), 786 (3 ш), 844 (4), 923 (3), 988 (2 ш), 1039 (2), 1068 (1), 1098 (3), 1150 (0), 1160 (0), 1201 (3), 1226 (2), 1246 (2), 1286 (0), 1324 (7), 1383 (1), 1409 (2), 1446 (2), 1463 (4), 1660 (0**), 2729 (3 ш), 2773 (2), 2810 (1), 2869 (2), 2886 (4), 2932 (5 ш), 2983 (4 ш), 3066 (2 ш).

Спектр подтвердил строение продукта как эпоксисоединения. В спектре отсутствует частота кетонной группы и непредельной связи C=C. На наличие эпоксидного кольца указывает частота 3066 $см^{-1}$, соответствующая CH валентным колебаниям при α-окисном кольце [8].



Фиг. 3. Уф-спектры поглощения:

1 — этиловый эфир этилэпоксиизопропилфосфиновой кислоты в CH_3OH; 2 — то же в CH_3OH+CH_3ONa

УФ-спектр поглощения этилового эфира этилэпоксиизопропилфосфиновой кислоты (VI) в растворе метилового спирта приведен на фиг. 3 (кривая 1). Плавный характер кривой поглощения (1) полученного продукта и изменение поглощения в присутствии метилата натрия (кривая 2) без появления максимума, соответствующего кетонной группе, напоминают спектр и его соответствующие изменения диэтилового эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты [5]. Следовательно, в случае натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты реакция идет так же, как и в случае диэтилфосфористого натрия, с образованием эфира эпоксистроения [1].

$$C_2H_5P\begin{cases}OC_2H_5\\ONa\end{cases} + CH_3COCH_2Cl \rightarrow C_2H_5P(=O)(OC_2H_5)—C(ONa)\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases} \rightarrow C_2H_5—P(=O)(OC_2H_5)—\underset{\diagdown O \diagup}{C(CH_3)—CH_2} + NaCl$$

(VI)

Изложенный в настоящем сообщении материал показывает, что реакция между диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты или натриевой солью

* Для окисного кольца принят инкремент + 0,62.

**Соответствует следам непредельного соединения.

моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты, с одной стороны, и хлор- или бромацетоном, с другой, идет в тех же направлениях, что и в случае триэтилфосфита и диэтилфосфористого натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры комбинационного рассеяния света снимались на трехпризменном спектрографе ИСП-51 от возбуждающих ртутных линий 4358 Å и 4047 Å, УФ-спектры поглощения — на кварцевом спектрофотометре СФ-4.

Действие диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на хлорацетон. В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой, трубкой для ввода углекислоты и трубкой для отвода хлористого этила, в атмосфере углекислоты помещалось 20,1 *г* хлорацетона и по каплям прилито 32,5 *г* диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты [2]. Приливание диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты регулировалось так, чтобы внутри колбы температура была 100—105°. Под конец реакции колба нагревалась до 105—110° в течение 30 мин. После перегонки продукта реакции с дефлегматором Видмера был выделен продукт: т. кип. 56—57° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,0351; n_D^{20}1,4329; найдено *MR* 44,68; вычислено *MR* 44,98. Найдено: P 17,51%. $C_7H_{15}O_3P$⊨. Вычислено: P 17,41%.

Получено вещества 27,3 *г*, или 61,46% от теорет. Вещество обладает приятным запахом.

При переэтерификации продукта (5 *г*) этиловым спиртом (10 *мл*) в присутствии этилата натрия был получен диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты (2,3 *г*) с т. кип. 93—95° (22 *мм*); d_4^{20}1,0223; n_D^{20}1,4120 и ацетон (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 124—125°).

Действие диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на бромацетон. Реакция проводилась в условиях, описанных для хлорацетона. В реакцию взято 28 *г* бромацетона. После разгонки с дефлегматором Видмера были выделены следующие фракции: т. кип. 53—55° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,0309; n_D^{20}1,4305; найдено *MR* 44,70; вычислено *MR* 44,98. Найдено: P 17,52%. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено: P 17,41%. Титрование бромом, по Мейеру [9], дало 79,9% непредельности. Выход 6,4 *г*, или 18% от теорет.

Второй продукт был выделен в количестве 21,1 *г*, или 59,1% от теорет. и имел следующие константы: т. кип. 89—90° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,1436; n_D^{20}1,4543; найдено *MR* 42,17; вычислено *MR* 44,28. Найдено: P 16,40; 16,22; Br 8,3%. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено: P 17,41%. Титрованием, по Мейеру [9], найдено 3,2% непредельности. Перегонка на колонке в 17 теоретических тарелок констант не изменила. При повторном опыте был выделен продукт с константами: т. кип. 84—86° (0,5 *мм*); d_4^{20}1,1665; n_D^{20}1,4565. Найдено: P 15,73; Br 10,48%.

Разделение фракции 89—90° (0,5 *мм*) было осуществлено хроматографированием ее на силикагеле. На 10 *г* фракции было взято 150 *г* силикагеля марки АСК, предварительно обработанного соляной кислотой, отмытого от ионов хлора и высушенного. В качестве элюэнтов были взяты эфир и метанол. При элюировании эфиром был получен продукт в количестве 2,0 *г* со следующими константами: т. кип. 72—74° (1 *мм*); d_4^{20}1,3748; n_D^{20}1,4738; найдено *MR* 52,55. $C_7H_{11}O_3PBr$⊨. Вычислено *MR* 52,74. Найдено: P 11,92; Br 30,93%. $C_7H_{14}O_3PBr$. Вычислено: P 12,06; Br 31,12%.

После элюирования метанолом был выделен продукт в количестве 4,2 *г* со следующими константами: т. кип. 75—78° (1 *мм*); d_4^{20}1,0833; n_D^{20}1,4502; найдено *MR* 44,18; вычислено *MR* 44,28. Найдено: P 17,21; Br 0,2%. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено: P 17,41%.

Действие натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на хлорацетон. Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. Из 4,3 *г* натрия

(избыток) и 20,2 *г* этилового эфира этилфосфинистой кислоты в эфирной среде (150 *мл*) было приготовлено натриевое производное [7]. Полученный раствор натриевого производного по каплям приливался при перемешивании мешалкой к эфирному раствору 15,3 *г* хлорацетона. После приливания все нагревалось $1^1/_2$ часа на водяной бане. Осадок хлористого натрия был отделен центрифугированием, эфир отогнан и остаток разогнан с дефлегматором Видмера. Выделен продукт (10,2 *г*, или 34,6% от теорет.) со следующими константами: т. кип. 81,5—82° (1 *мм*); d_4^{20} 1,0914; n_D^{20} 1,4505, найдено *MR* 43,92; вычислено *MR* 44,23. Найдено: Р 17,57%. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено: Р 17,41%. При опытах переэтерификации этиловым спиртом продукт возвращается в неизмененном виде.

ВЫВОДЫ

1. Действие диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на хлорацетон приводит к образованию смешанного изопропенилэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. В случае бромацетона наряду с изопропенилэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты получается этиловый эфир этилацетонилфосфиновой кислоты.

2. При действии на хлорацетон натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты получается этиловый эфир этилэпоксиизопропилфосфиновой кислоты.

3. Изучены спектры комбинационного рассеяния света и ультрафиолетовые спектры поглощения не описанных в литературе соединений.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Докл. АН СССР 111, 107 (1956); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 41 Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 832.
2. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 854.
3. G. M. Kosolapov, Organophosphorus Compounds, New York, J. Wiley ,1950, стр. 149.
4. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 54.
5. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Докл. АН СССР **106**, 465 (1956).
6. H. J. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2608 (1957).
7. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 956; 253, **1955**.
8. H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls, K. J. Teylor, J. Chem. Soc. **1957**, 1459.
9. K. Meyer, Ber. **45**, 2843 (1912); A. Hantzsch. Ber. **48**, 1407, 1915.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

ГИЛЬМ КАМАЙ и *Н. А. ЧАДАЕВА*

О ФУРИЛОВЫХ ЭФИРАХ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

Фуриловые производные мышьяка принадлежат к мало изученным соединениям [1, 2]. Фуриловые эфиры кислот мышьяка в литературе не описаны. Настоящая работа является дальнейшим развитием наших исследований [3] в области различных эфиров кислот трехвалентного мышьяка.

Для синтеза фуриловых эфиров арсинистых кислот были применены следующие три способа. При реакции взаимодействия фурилового спирта с треххлористым мышьяком в присутствии оснований в среде абсолютного эфира выделить в чистом виде фуриловый эфир мышьяковистой кислоты не удалось, так как происходит осмоление продуктов реакции. При нагревании фурилового спирта и фениларсиноксида был получен с хорошим выходом фуриловый эфир фениларсинистой кислоты

$$C_6H_5AsO + 2HOCH_2-\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{C \qquad CH}} \rightleftarrows H_2O + C_6H_5As\left(OCH_2-\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{C \qquad CH}}\right)_2$$

Однако при нагревании мышьяковистого ангидрида с фуриловым спиртом в вакууме выделить трифуриларсенит не удалось. Метод переэтерификации дал самые лучшие результаты. При нагревании этиловых эфиров соответствующих кислот трехвалентного мышьяка с фуриловым спиртом были получены фуриловые эфиры мышьяковистой и арсинистых кислот.

$$\begin{array}{c}\diagdown C-O\\ \diagup\ |\\ \diagdown C-O\end{array}\!\!>AsOC_2H_5 + HOCH_2\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{O \qquad CH}} \longrightarrow C_2H_5OH + \begin{array}{c}\diagdown C-O\\ \diagup\ |\\ \diagdown C-O\end{array}\!\!>AsOCH_3-\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{C \qquad CH}}$$

$$RAs(OC_2H_5)_2 + 2\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{CH \qquad C}}-CH_2OH \longrightarrow 2C_2H_5OH + RAs\left(OCH_2\overset{\displaystyle CH=CH}{\underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{C \qquad CH}}\right)_2$$

Выделенные нами фуриловые эфиры, за исключением фурилового эфира пирокатехинмышьяковистой кислоты, представляют собой прозрачные маслянистые жидкости; на свету они желтеют, а при продолжительном стоянии приобретают коричневую окраску. По своим свойствам фуриловые эфиры напоминают соответствующие алкильные эфиры кислот трехвалентного мышьяка. Водой быстро гидролизуются, выделяя мышьяковистый ангидрид

или соответствующий арсиноксид и фуриловый спирт

$$RAs\left(OCH_2C\overset{CH-CH}{\underset{O}{\quad}}CH\right)_2 + H_2O \rightleftarrows RAs{=}O + 2CH\overset{CH-CH}{\underset{O}{\quad}}C{-}CH_2OH$$

С уксусным ангидридом фуриловый эфир этиларсинистой кислоты реагирует с образованием фурилового эфира уксусной кислоты и смешанного ангидрида

$$C_2H_5As\left(OCH_2C\overset{CH-CH}{\underset{O}{\quad}}CH\right)_2 + 2\,(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2CH\overset{CH-CH}{\underset{O}{\quad}}C{-}OCOCH_3 + C_2H_5As\,(OCOCH_3)_2$$

Далее нами изучалась способность к полимеризации и сополимеризации синтезированных эфиров. В результате поставленных нами опытов установлено, что фуриловые эфиры арсинистых кислот при нагревании с перекисью бензоила осмоляются. При нагревании смесей, состоящих из 2% фурилового эфира соответствующей арсинистой кислоты, 79% метилметакрилата и 1% перекиси бензоила, выделены твердые сополимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуриловый эфир мышьяковистой кислоты. В перегонной колбе с елочным дефлегматором нагревалась до кипения в течение 2 час. смесь 16,1 *г* триэтиларсенита и 22,5 *г* фурилового спирта. При перегонке были получены следующие фракции: I — т. кип. 78—80° (760 *мм*); 7,4 *г*; II — т. кип. 46—165° (5 *мм*); 2,1 *г*; n_D^{20}1,5103 и III — т. кип. 165—193° (4—2 *мм*); 23,0 *г*; n_D^{20}1,5397. Третья фракция подвергалась повторной перегонке. При этом выделена фракция с т. кип. 191,5—192° (3 *мм*) в количестве 10,7 *г*. Найдено: As 21,04; 21,01%. $C_{15}H_{15}O_6As$. Вычислено: As 21,03%.

Фуриловый эфир мышьяковистой кислоты представляет собой густую маслянистую прозрачную жидкость, слегка окрашенную в желтоватый цвет. Водой гидролизуется, хорошо растворим во многих органических растворителях; n_D^{20}1,5432; d_4^{20} 1,4127; найдено *MR* 79,49; вычислено $AR_DAs\cdots$ 9,94. Попытка получения фурилового эфира мышьяковистой кислоты путем нагревания смеси 10 *г* мышьяковистого ангидрида и 30 *г* фурилового спирта не увенчалась успехом. Смесь превращалась в темно-коричневую массу, разлагающуюся при перегонке в вакууме ~2 *мм*.

Фуриловый эфир этиларсинистой кислоты. Смесь 22,3 *г* этилового эфира этиларсинистой кислоты и 22,0 *г* фурилового спирта нагревалась на масляной бане в токе углекислоты. Содержимое колбы начинало кипеть при температуре бани 125°. После двухчасового нагревания смесь перегонялась. Выделена основная фракция в количестве 24,3 *г* с т. кип. 135—136° (2,5 *мм*). Найдено: As 24,98; 24,91%. $C_{12}H_{15}O_4As$. Вычислено: As 25,12%. Выделенный фуриловый эфир этиларсинистой кислоты представляет собой густую светло-желтую жидкость; n_D^{20}1,5307; d_4^{20}1,3409; найдено *MR* 68,75; вычислено $AR_DAs\cdots$ 9,75. При долгом стоянии на свету темнеет; с водой омыляется.

Фуриловый эфир фениларсинистой кислоты. 8,4 *г* фениларсиноксида и 10,0 *г* фурилового спирта помещались в перегонную колбу Арбузова. Смесь нагревалась в вакууме 11—12 *мм* до 70—75° в течение 2 час., затем производилась вакуум-перегонка. Фракция I — т. кип. 70—72° (12 *мм*); 2,9 *г* и фракция II — т. кип. 184—188° (3 *мм*); n_D^{20}1,5747; 10,3 *г*. При вторичной перегонке из фракции II выделено вещество с т. кип. 179,5—181° (2 *мм*). Найдено: As 21,68; 21,63%. $C_{16}H_{15}O_4As$. Вычислено: As 21,64%. Следовательно, выделенное вещество является чистым фури-

ловым эфиром фениларсинистой кислоты. Эфир — густая окрашенная в желтый цвет жидкость; n_D^{20}1,5785; d_4^{20}1,3719; найдено *MR* 83,98; вычислено: $AR_D As\cdots$ 10,09. Водой гидролизуется с выделением фениларсиноксида.

Фуриловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты. Смесь 9,5 *г* этилового эфира этиленгликольмышьяковистой кислоты и 5,5 *г* фурилового спирта нагревалась в токе CO_2 до 140°. Причем началась отгонка этилового спирта с т. кип. 77—78° и n_D^{20}1,3635. Далее в результате разгонки в вакууме получена фракция с т. кип. 90—91° (2 *мм*); 6,5 *г*. Найдено: As 32,18; 32,30%. $C_7H_9O_4As$. Вычислено: As 32,28%. Смешанный фуриловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты — прозрачная жидкость; d_4^{20}1,5871; n_D^{20}1,5340; найдено *MR* 45,45; вычислено $AR_D As\cdots$ 8,58. При стоянии на воздухе быстро темнеет, превращаясь в коричневую жидкость. Водой гидролизуется с образованием трехокиси мышьяка. Хорошо растворим во многих безводных органических растворителях.

Фуриловый эфир α-хлорпропиленгликольмышьяковистой кислоты. В перегонной колбе нагревалась смесь 12,6 *г* этилового эфира α-хлорпропиленгликольмышьяковистой кислоты и 6 *г* фурилового спирта в течение 4 час. до температуры 140°. Затем производилась перегонка. Были выделены следующие фракции: I — этиловый спирт с т. кип. 77 — 78,5°; 1,3 *г*; n_D^{20}1,3626 и II — т. кип. 128—130° (2 *мм*); 9,3 *г*, т. е. 50,2%. Найдено: As 26,81%. $C_8H_{10}O_4ClAs$. Вычислено: As 26,70%. Выделенный эфир — маслянистая жидкость, быстро желтеющая на свету; водой гидролизуется с образованием белого осадка; n_D^{20}1,5398; d_4^{20}1,6039; найдено *MR* 54,87; вычислено $AR_D As\cdots$ 8,52.

Фуриловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты. При нагревании смеси 10,1 *г* этилового эфира пирокатехинмышьяковистой кислоты и 4,5 *г* фурилового спирта и соответствующей обработки и разгонки выделены фракция этилового спирта и фракция с т. кип. 150—153° (2 *мм*); т. пл. 46—49°. При стоянии на свету кристаллы темнеют. Найдено: As 26,73; 26,41%. $C_{11}H_9O_4As$. Вычислено: As 26,74%. Кристаллы фурилового эфира пирокатехинмышьяковистой кислоты хорошо растворимы в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, эфире и метилметакрилате; водой гидролизуются.

Взаимодействие фурилового эфира этиларсинистой кислоты с уксусным ангидридом. В перегонной колбе нагревалась смесь 7,8 *г* фурилового эфира этиларсинистой кислоты и 4,8 *г* уксусного ангидрида до 170° в течение 3 час. На другой день реакционная жидкость разгонялась под вакуумом. Выделены следующие фракции: I — т. кип. 46—100° (11 *мм*); 7,1 *г*; n_D^{20}1,4585; II — т. кип. 100—127° (10 *мм*); 3,8 *г*; n_D^{20}1,4720. Первая фракция была промыта сперва водным раствором соды и затем дважды водой. После сушки под прокаленным сульфатом натрия жидкость была перегнана; т. кип. 176—177°; n_D^{18}1,4616. Литературные данные для фурилового эфира уксусной кислоты: т. кип. 175—177° (464 *мм*) и n_D^{15}1,4603. Из второй фракции выделено вещество с т. кип. 126—127° (10 *мм*); n_D^{20}1,4693, что соответствовало для $C_2H_5As(OCOCH_3)_2$ [4].

Омыление фурилового эфира мышьяковистой кислоты. В круглодонной колбе с обратным холодильником нагревалось 1,6 *г* фурилового эфира мышьяковистой кислоты с 30 *мл* воды в течение часа. Выделившийся осадок является мышьяковистым ангидридом. Найдено: As 75,51%. As_2O_3. Вычислено: As 75,43%.

Омыление фурилового эфира фениларсинистой кислоты. 1,2 *г* фурилового эфира фениларсинистой кислоты и 25 *мл* воды кипятилось в течение часа. Выделявшийся после охлаждения осадок является окисью фениларсина с т. пл. 130—132°.

Данные о сополимеризации фуриловых эфиров арсинистых кислот с метилметакрилатом приводятся в таблице.

Таблица

№ по пор.	Вещество	Состав, %	Начало сополимеризации	Конец сополимеризации
1	$C_2H_5As(OCH_2-$ [фурановое кольцо, O] $)_2$	20	При 80° через 24 час.	Через 480 час. при 150°
	Метилметакрилат	79		Темно-желтая прозрачная смола
	Перекись бензоила	1		
2	$C_6H_5As(OCH_2-$ [фурановое кольцо, O] $)_2$	20	При 100° через 20 час.	При 150° через 48—51 час.
	Метилметакрилат	79		Прозрачная желтая твердая смола
	Перекись бензоила	1		
3	CH_2-O / CH_2-O $>As-OCH_2-$ [фурановое кольцо, O]	20	При 80° через 24 час.	При 100° через 18—20 час. Прозрачная бесцветная твердая смола
	Метилметакрилат	79		
	Перекись бензоила	1		
4	CH_2-O / $CH-O$ / CH_2C $>As-OCH_2-$ [фурановое кольцо, O]	20	При 80° через 24 час.	При 100° через 20 час. Прозрачная твердая смола желтоватого цвета
	Метилметакрилат	79		
	Перекись бензоила	1		
5	([фурановое кольцо, O] $-CH_2O)_2As$	20	При 100—120° через 6 час.	При 150° через 36 час. Темно-коричневая смола
	Метилметакрилат	79		
	Перекись бензоила	1		

ВЫВОДЫ

1. Путем переэтерификации низших алкильных эфиров соответствующих кислот трехвалентного мышьяка впервые синтезированы фуриловые эфиры арсинистых кислот и изучены их свойства.

2. Выделенные фуриловые эфиры кислот трехвалентного мышьяка при нагревании с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила образуют гелеобразные и твердые прозрачные сополимеры.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
15.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Beck, C. S. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 620 (1938).
2. J. F. Morgan, E. I. Crogoc, Ir., B. Elpern, C. S. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 4, 933 (1947).
3. Гильм Камай и сотр. Ж. общ. химии **10**, 921 (1940); **26**, 126, 311, 2209 (1956); Докл. АН СССР **76**, 535 (1951); **109**, 309 (1956); Изв АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 908; **1957**, 575.
4. Гильм Камай, Н. А. Чадаева Ж. общ. химии **26**, 2468 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

С. С. НОВИКОВ, Л. И. ХМЕЛЬНИЦКИЙ и О. В. ЛЕБЕДЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N_2O_4 С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

СООБЩЕНИЕ 4. ПРЕВРАЩЕНИЕ НИТРОМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ТРИНИТРОМЕТИЛЬНУЮ

В одном из предыдущих сообщений [1] нами была описана реакция N_2O_4 с ацифенилнитрометаном и его солью, приводящая к образованию фенилдинитрометана

$$C_6H_5CH{=}NOONa \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5CH(NO_2)_2 \xleftarrow{N_2O_4} C_6H_5CH{=}NOOH$$

Нами решено было распространить эту реакцию на замещенные в ядре соединения этого ряда: соли *m*-нитро- и *p*-нитрофенилнитрометана. Опыты показали, что для успешного взаимодействия N_2O_4 с калиевой солью *m*-нитрофенилнитрометана в нужном направлении необходимо вести реакцию в дихлорэтане при 70° и при большом количестве N_2O_4 (21 *M* N_2O_4 на 1 *M* исходной соли). В этом случае, помимо *m*-нитрофенилдинитрометана (17,5%), образуется также *m*-нитрофенилтринитрометан (14,5%) и, следовательно, имеет место вступление двух нитрогрупп в нитрометильную группу

$$m = NO_2{-}C_6H_4CH{=}NOOK \xrightarrow{N_2O_4} \begin{cases} m{=}NO_2{-}C_6H_4{-}C(NO_2)_3 \\ m + NO_2{-}C_6H_4{-}CH(NO_2)_2 \end{cases}$$

Мы предположили, что вступление двух нитрогрупп в нитрометильную группу происходит через образование какого-то промежуточного продукта. Таким продуктом могла быть *m*-нитробензнитроловая кислота, которая была обнаружена в реакционной смеси при проведении реакции без нагревания. Это соединение содержит оксимную группу, и образование арилтринитрометана из него естественно ожидать по аналогии с образованием арилдинитрометанов из арилальдоксимов [2].

Наши опыты показали, что действительно *m*-нитробензнитроловая кислота при взаимодействии с избытком N_2O_4 (в дихлорэтане при 50—60°) гладко и с хорошим выходом (86%) дает *m*-нитрофенилтринитрометан

$$m = NO_2C_6H_4C(NO_2) = NOH \xrightarrow{N_2O_4} m = NO_2C_6H_4C(NO_2)_3$$

Это дает основание утверждать, что арилнитроловые кислоты являются промежуточной ступенью в образовании арилтринитрометанов из солей арилнитрометанов при действии N_2O_4. Опираясь на этот вывод, мы смогли найти такие условия реакции, при которых выход арилтринитрометанов из солей арилнитрометанов значительно повысился. Сущность метода заключается в том, что N_2O_4 добавляют в два приема: первая порция N_2O_4 прибавляется в условиях, обеспечивающих максимальный выход нитроловой кислоты, а вторая порция — в условиях, оптимальных

для превращения нитроловой кислоты в арилтринитрометан. Таким способом были получены с выходами 58—60% *m*-нитрофенилтринитрометан и не описанный ранее *p*-нитрофенилтринитрометан. Последний при действии спиртовой щелочи превращается в не известный ранее *p*-нитрофенилдинитрометан.

Превращение нитрометильной группы в тринитрометильную можно представить себе также протекающим через промежуточное образование динитрометильной группы. Известно, что в присутствии N_2O_4 соль фенилдинитрометана превращается в фенилтринитрометан [3]. В настоящей работе мы нашли, что и соль *m*-нитрофенилдинитрометана дает тринитрометильное производное. Однако промежуточного образования арилдинитрометана в аци-форме в реакции образования тринитрометильного производного из нитрометильного не обнаружено, в нормальной же форме арилдинитрометаны с N_2O_4 не реагируют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

m-Нитро- и *p*-нитрофенилнитрометаны получались нитрованием фенилнитрометана [4]. Фенилнитрометан получался нитрованием толуола окислами азота [5]. Калиевые соли *p*-нитро-, *m*-нитрофенилнитрометанов и *m*-нитрофенилдинитрометана получались с выходом более 90% обработкой горячих спиртовых растворов соответствующих арилнитрометанов спиртовым раствором алкоголята калия. *m*-Нитрофенилдинитрометан получался нитрованием фенилдинитрометана [6], полученного действием N_2O_4 на бензальдоксим [3].

Реакция N_2O_4 с калиевой солью *m*-нитрофенилнитрометана. Опыт при нагревании. К нагретой до 70° суспензии 1 *г* калиевой соли *m*-нитрофенилнитрометана в 20 *мл* сухого диэлорэтана прибавлялось сразу 9 *г* N_2O_4 (26 *М* на 1 *М* соли). Реакция сопровождалась бурным вскипанием, причем температура быстро падала до 40°, а затем доводилась до 65°. Реакционная смесь отфильтровывалась от неорганической соли, промывалась водой и дважды экстрагировалась 10%-ным раствором бикарбоната натрия по 20 *мл*. Из бикарбонатных вытяжек *m*-нитрофенилдинитрометан выделялся осаждением 10%-ной серной кислотой после прибавления 1 *г* мочевины. Осадок *m*-нитрофенилдинитрометана отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе при комнатной температуре. Выход 0,18 *г* (17,5%). После переосаждения из дихлорэтана петролейным эфиром *m*-нитрофенилдинитрометан имел т. пл. 127—129° и не давал депрессии в смешанной пробе с заведомым *m*-нитрофенилдинитрометаном. Литературные данные [6]: т. пл. 128—130°.

Дихлорэтановый раствор, оставшийся после извлечения *m*-нитрофенилдинитрометана, при упаривании дал 0,18 *г* *m*-нитрофенилтринитрометана (выход 14,5%). После перекристаллизации из спирта *m*-нитрофенилтринитрометан имел т. пл. 63—64° и не давал депрессии в смешанной пробе с заведомым *m*-нитрофенилтринитрометаном. Литературные данные [2]: т. пл. 65°.

Опыт без нагревания. К охлажденной до 3° суспензии 1 *г* калиевой соли *m*-нитрофенилнитрометана в 30 *мл* абсолютного эфира прибавлялось сразу 1,1 *г* N_2O_4 (2,5 *М* на 1 *М* соли). Температура реакционной смеси быстро поднималась до 15°, одновременно наблюдалось слабое вскипание. Реакционная смесь отфильтровывалась от неорганической соли и упаривалась при комнатной температуре. В остатке 0,7 *г* кристаллов *m*-нитробензнитроловой кислоты; выход 67%.

m-Нитробензнитроловая кислота, дважды переосажденная гептаном из дихлорэтана, представляла собой бесцветные иглы с т. пл. 69—71° (разл.), хорошо растворимые в эфире, несколько хуже в дихлорэтане и плохо растворимые в петролейном эфире, гептане. *m*-Нитробензнитроловая кислота хорошо растворяется в водных растворах щелочей и бикар-

бонатов щелочных металлов. Однако в отличие от *m*-нитрофенилдинитрометана *m*-нитробензнитроловая кислота в растворе карбоната натрия уже через несколько минут начинает разлагаться с выделением органического осадка. Это разложение может быть ускорено нагреванием. Растворы *m*-нитробензнитроловой кислоты в калиевой и натриевой щелочах более устойчивы; из них быстрым подкислением можно выделить неизменившуюся нитроловую кислоту, однако при стоянии в течение суток вещество в растворе претерпевает глубокое изменение. Выделить из таких растворов *m*-нитробензнитроловую кислоту подкислением уже не удается.

Был проведен встречный синтез *m*-нитробензнитроловой кислоты способом, описанным Виландом и Сэмпером [7], для получения бензнитроловой кислоты (подкислением щавелевой кислотой водного раствора калиевой соли *m*-нитрофенилбензнитрометана и нитрита калия). Полученная с выходом 84% *m*-нитробензнитроловая кислота после переосаждения гептаном из дихлорэтана имела т. кп. 69—71° (разл.) и не давала депрессии в смешанной пробе плавления с *m*-нитробензнитроловой кислотой из реакции N_2O_4 с калиевой солью *m*-нитрофенилнитрометана. Вещество растворялось в 10%-ной калиевой щелочи с образованием красно-оранжевой окраски. Судя по данным анализа, *m*-нитробензнитроловая кислота содержала молекулу кристаллизационной воды. Найдено: С 36,70; 36,80; Н 3,19; 3,23; N 18,36; 18,56%. $C_7H_5N_3O_5 \cdot H_2O$. Вычислено: С 36,69; Н 3.08; N 18,34%.

m-Нитробензнитроловая кислота описывалась ранее другими авторами. Согласно приводившимся данным анализа (на азот), она не содержала кристаллизационной воды и плавилась при 82° [9] или при 89° [8]. При попытке получить такую кислоту методами этих авторов (действием на оксим четырехокисью азота [8] или дымящей азотной кислотой [9]) мы неизменно получали описанный выше кристаллогидрат с т. пл. 69—71°. Однако подобно описанной в литературе безводной нитроловой кислоте полученное нами вещество при кипячении в бензоле дает с хорошим выходом 3,4-бис-(*m*-нитрофенил) фуроксан (т. пл. 185°), а при действии хлористого бензоила в присутствии щелочи гладко образует бензоильное производное (т. пл. 145°).

Анализ 3,4-бис-(*m*-нитрофенил) фуроксана. Найдено: С 50, 88; 50,97; Н 2,54; 2,72; N 16,89; 17,16%. $C_{14}H_8N_4O_6$. Вычислено: С 51,22; Н 2,46; N 17,07%. Литературные данные [8]: т. пл. 185°.

Анализ О-бензоил-3-нитробензнитроловой кислоты. Найдено: С 53, 50; 53,47; Н 3,03; 3,03; N 13,47; 13,34%. $C_{14}H_9N_3O_6$. Вычислено: С 53,34; Н 2,88; N 13,33%. Литературные данные [8]: т. пл. 145°.

Строение полученной нами *m*-нитробензнитроловой кислоты подтверждено также спектроскопическим путем, о чем будет сообщено позднее.

Реакция N_2O_4 с калиевой солью *m*-нитрофенилдинитрометана. К нагретой до 70° суспензии 3 *г* калиевой соли *m*-нитрофенилдинитрометана в 15 *мл* сухого четыреххлористого углерода добавлялось сразу 5,3 *г* N_2O_4 (5 *М* на 1 *М* соли). Ход реакции и обработка смеси аналогичны приведенным выше для реакции N_2O_4 с калиевой солью *m*-нитрофенилнитрометана (опыт при нагревании). Получено 1,4 *г* (46%) *m*-нитрофенилтринитрометана. После перекристаллизации из спирта вещество имело т. пл. 63—64° и не давало депрессии в смешанной пробе плавления с заведомым *m*-нитрофенилтринитрометаном.

Реакция N_2O_4 с *m*-нитробензнитроловой кислотой. К раствору 1 *г* *m*-нитробензнитроловой кислоты (с т. пл. 69—73°) (разл.) в 20 *мл* дихлорэтана добавлялось 4,5 *г* N_2O_4, после чего реакционная смесь быстро нагревалась до 60—70°. Смесь промывалась водой, несколько раз 10%-ным раствором бикарбоната натрия и упаривалась при комнатной температуре. В остатке 1 *г* (84%) кристаллов *m*-нитрофенилтринитро-

метана. После перекристаллизации из спирта вещество имело т. пл. 63—64° и не давало депрессии в смешанной пробе плавления с заведомым *m*-нитрофенилтринитрометаном.

Методика одностадийного синтеза арилтринитрометанов из солей арилнитрометанов. К охлажденной до 0° суспензии 1 *г* калиевой соли арилнитрометана в 20 *мл* абсолютного эфира добавлялось 2,8 *г* N_2O_4. Охлаждение снималось, и к реакционной смеси добавлялся раствор 6 *г* N_2O_4 в 20 *мл* сухого дихлорэтана, после чего смесь быстро нагревалась до 50° (при этом большая часть эфира и избыток окислов азота выкипали). Отфильтрованная от минеральной соли реакционная смесь дважды промывалась водой, дважды 10%-ным раствором бикарбоната натрия и упаривалась в открытом кристаллизаторе при комнатной температуре. Оставшееся масло вносилось небольшими порциями в концентрированную серную кислоту (слабое разогревание), и смесь встряхивалась в делительной воронке; при этом вещество закристаллизовывалось. Промытый после фильтрования водой арилтринитрометан сушился на воздухе при комнатной температуре.

По этой методике были превращены в арилтринитрометаны калиевая соль *m*-нитрофенилнитрометана (выход *m*-нитрофенилтринитрометана 60%) и калиевая соль *p*-нитрофенилнитрометана (выход *p*-нитрофенилтринитрометана 58%).

p-Нитрофенилтринитрометан — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 46—47° (из гексана), хорошо растворимое на холоду в спирте, эфире, хлороформе, дихлорэтане, несколько хуже — в гексане, петролейном эфире. Найдено: С 31,00; 30,79; Н 1,59; 1,53; N 20,46; 20,70%. $C_7H_4N_4O_8$. Вычислено: С 30,89; Н 1,48; N 20,59%.

Подобно *m*-нитрофенилтринитрометану [2], полученный нами *p*-нитрофенилтринитрометан при нагревании со спиртовой калиевой щелочью переходит в калиевую соль *p*-нитрофенилдинитрометана, из которой подкислением получается *p*-нитрофенилдинитрометан — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 72—73° (из метанола), хорошо растворимое в водных растворах щелочей и бикарбонатов щелочных металлов. Найдено: С 37,22; 37,17; Н 2,48; 2,60; N 8,54; 18,45%. $C_7H_5N_3O_6$. Вычислено: С 37,01; Н 2,22; N18,50%. Калиевая соль *p*-нитрофенилдинитрометана, в отличие от натриевой соли, плохо растворима в воде. Соли окрашены в желтый цвет.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии N_2O_4 с солями арилнитрометанов при нагревании образуется арилтринитрометан.

2. Впервые наблюдающееся вступление двух нитрогрупп в боковую цепь арилнитрометана протекает через промежуточное образование арилнитроловой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков и О. В. Лебедев, Ж. общ. химии **28**, 2303 (1958).
2. G. Ponzio, Gazz. chim. ital 36, 11, 588 (1906); С. **1907**, 1, 154.
3. А. И. Титов и В. В. Смирнов, Докл. АН СССР **83**, 243 (1952).
4. L. Fieser, M. Gates, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2249 (1946).
5. А. И. Титов, Ж. общ. химии **18**, 473 (1948).
6. L. Fieser, W. Doering, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2252 (1946).
7. H. Wieland, L. Semper, Ber. **39**, 2522 (1906).
8. G. Ruggeri, Atti Accad. Sci. Torino **58**, 441 (1923); Gazz. chim. ital. **53**, 691 (1923); Chem. Abstrs. **18**, 227 (1924).
9. W. Charlton, J. Earl, J. Kenner, A. Luciano, J. Chem. Soc. **1932**, 30.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1960, № 10

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, В. М. БЕЛИКОВ, Ц. Б. КОРЧЕМНАЯ, В. А. КЛИМОВА и С. С. НОВИКОВ

ТАУТОМЕРИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФЕНИЛНИТРОМЕТАНА

В предыдущем сообщении [1] указывалось, что кинетика превращений в системе фенилнитрометан — его анионы — ациформа исследовалась полярографически. В настоящем сообщении описана методика работы и приведены результаты опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было исследовано полярографическое поведение аци- и нитроформ фенилнитрометана; оказалось, что оно различно *. Это обстоятельство позволило нам изучить кинетику взаимных превращений в системе

$$N + B \underset{k_{NR}^{BH^+}}{\overset{k_{ND}^{B}}{\rightleftarrows}} N^- + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^- + BH^+ \underset{k_{AD}^{B}}{\overset{k_{AR}^{BH^+}}{\rightleftarrows}} A + B \qquad (1)$$

В этом уравнении обозначения констант имеют те же значения, что и в предыдущем сообщении: N и A — обозначают нитро- и ациформу фенилнитрометана; B и BH^+ — соответственно основание и сопряженную с ним кислоту. Кинетика превращения ацифенилнитрометана в нитроформу изучена в пределах pH 1—4, нитроформы в анион — в интервале pH 7—10 и аниона в нитроформу в области pH 4—6. Кроме того, полярографически и потенциометрически определены константы диссоциации аци- и нитроформ.

Кинетика реакций изучалась в буферных растворах, так что измеряемая скорость реакции представляла собой суммарную скорость взаимодействия со всеми основаниями, входящими в состав буферной смеси. Для того чтобы найти константы скорости взаимодействия с каждым из оснований, мы измеряли скорости реакций при различной концентрации данного основания, сохраняя постоянными pH раствора, концентрации остальных оснований и ионную силу. Таким образом, мы определили скорости взаимодействия фенилнитрометана с OH^-, $HPO_4^{=}$ и $H_2BO_3^-$ и скорости взаимодействия ацифенилнитрометана с H_2O, CH_3COO^-, $ClCH_2COO^-$ и ионом цитрата. Константа скорости реакции фенилнитрометана с водой, как будет показано ниже, очень мала; ее величина ($<5 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$) лежит в пределах ошибок опыта и поэтому не могла быть найдена экспериментально. Как показали Марон и Ля-Мер [2], рассматриваемые реакции подчиняются уравнению Бренстеда. Для того чтобы найти и более надежно определить константы уравнения Бренстеда, мы определили также скорости взаимодействия фенилнитрометана с NH_3 и ионами ацетата и диэтилбарбитурата.

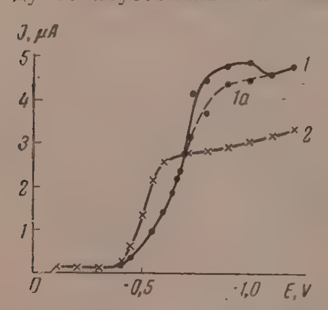
Работа проведена на визуальном полярографе. Измерения токов производили микроамперметром типа М-91. Потенциал капельного электро-

* Анионы этих веществ полярографически неактивны.

да по отношению к аноду (насыщенный каломельный электрод) контролировали при кинетических измерениях вольтметром ЛМ-1 с точностью до 0,01 V. При снятии полярограмм потенциал капельного электрода определяли потенциометрически по отношению к вспомогательному насыщенному каломельному электроду потенциометром П-4 с расширенным пределом измерений [3]. Опыты производились в термостатированной ячейке [4] при 25±0,1°. Катодом служил капельный ртутный электрод, снабженный лопаточкой для принудительного отрыва капель [5]. Большая часть работы была проведена с капилляром, имевшим характеристики: $m=1{,}81$ *мг/сек*; $t=0{,}29$ сек; $m^{2/3}t^{1/6}=1{,}209$ *мг*$^{2/3}\cdot$ $\cdot$сек$^{-1/2}$. Для удаления кислорода перед проведением измерений исследуемый раствор продували азотом, предварительно насыщенным парами растворителя [4].

Измерения проводили в буферных растворах: $HCl+KCl$; CH_3CO_2Na+ $+HCl$; $K_2HPO_4+C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$; $K_2HPO_4+Na_2B_4O_7$; $Na_2B_4O_7+HCl$; $Na_2B_4O_7+NaOH$. Измерение pH растворов и прямое определение константы диссоциации ациформы производилось при помощи стеклянного электода потенциометром ЛП-5 или ЛП-59. Примененные реактивы характеризуются следующими данными: 1) фенилнитрометан, т. кип. 88° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5320; 2) калиевая соль фенилнитрометана. Найдено: К 22,43; 22,11%. $C_7H_6NO_2K$. Вычислено: К 22,32%. Соли для приготовления буферных смесей имели марку ХЧ или ЧДА.

Полярографирование аци- и нитроформ фенилнитрометана. Снятие полярограмм нитроформы фенилнитрометана не представляло никаких трудностей. В противоположность этому полярограммы ациформы ввиду ее неустойчивости снимать обычным способом не представлялось возможным; полярограмма ее была получена следующим образом. В ячейку заливали 9,5 *мл* буферного раствора (pH 1,15), который при одновременном продувании азота для удаления растворенного кислорода выдерживали в ячейке до установления температуры 25°. Далее поляризовали капельный электрод при данном потенциале и измеряли остаточный ток. После этого в ячейку быстро приливали 0,5 *мл* водно-спиртового (8% спирта по объему) раствора калиевой соли фенилнитрометана, интенсивно перемешивали азотом в течение 5—7 сек. и далее через каждые 15 сек. отмечали величину предельного тока, который непрерывно уменьшался вследствие превращения ациформы в нитроформу. Потенциал капельного электрода в этих опытах меняли от —0,1 до —1,2 V через 0,1 V, а в области подъема кривой через 0,05 и 0,025 V. Значение тока, соответствующего ациформе при данном потенциале, находили экстраполированием полученных значений к нулевому времени. Концентрация исследуемого вещества в ячейке составляла $4{,}8\cdot10^{-4}$ *М/л*, содержание спирта соответствовало 0,4%.

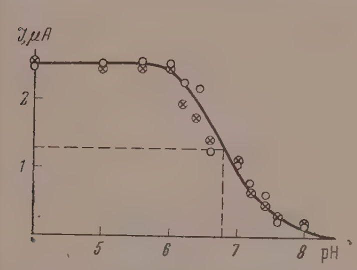


Фиг. 1. Полярографические волны восстановления: *1* — ациформы фенилнитрометана; *1a* — то же в присутствии метилового красного 2-фенилнитрометана; pH 1,15

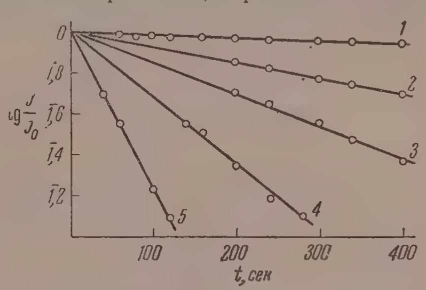
На фиг. 1 представлены полярограммы ациформы (кривые *1* и *1a*) и нитроформы фенилнитрометана (кривая *2*). Кривая 1 *a* получена в присутствии небольшого количества метилрота, добавленного для подавления полярографического максимума. Полярограмма нитроформы снималась в том же буферном растворе и с той же концентрацией исследуемого вещества. Потенциалы полуволн для обеих форм в растворе с pH 1,15 оказались равными соответственно $E_{1/2}$ нитро- —0,52 V, $E_{1/2}$ аци- —0,66 V.

При этом высота волны aциформы была примерно в 1,5 раза больше высоты волны нитроформы. Такая разница, по-видимому, объясняется тем, что восстановление aциформы происходит с участием 6 электронов, тогда как в процессе восстановления нитроформы, протекающем в этих условиях, участвуют только 4 электрона.

Кинетика диссоциации фенилнитрометана. Рассмотрение полярограмм растворов фенилнитрометана, снятых при различных pH, показало, что при pH <5,5 фенилнитрометан дает четкую волну восстановления, предельный ток которой не зависит от pH и пропорционален концентрации фенилнитрометана в растворе. С ростом pH раствора выше 6,0 при той же концентрации фенилнитрометана, вследствие его диссоциации, волна начинает уменьшаться со временем, стремясь к некото-



Фиг. 2. Зависимость высоты волны фенилнитрометана от pH раствора по достижении равновесия



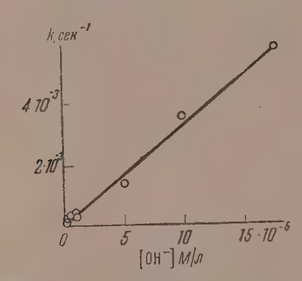
Фиг. 3. Скорость диссоциации фенилнитрометана при различных значениях pH среды: *1* — pH 8,00; *2* — 8,68; *3* — 9,00; *4* — 9,50; *5* — 10,00

рому пределу. Величина этого предела отвечает, по-видимому, недиссоциированной части фенилнитрометана, находящейся в равновесии с его анионом. С ростом pH величина установившегося тока уменьшается, приближаясь к нулю при pH 9,0. О равновесном характере этого предела свидетельствует тот факт, что при данном pH раствора то же значение предельного тока получено и в том случае, когда вместо фенилнитрометана была взята его соль. Таким образом, равновесное состояние может достигаться как путем диссоциации фенилнитрометана, так и рекомбинацией его аниона. На фиг. 2 представлена зависимость установившейся высоты волны фенилнитрометана от pH. Точки отвечают значениям, полученным из опытов со свободным фенилнитрометаном, крестики — с его солью. Как видно из фиг. 2 pK_N близко к 6,8. Установление равновесия между фенилнитрометаном и его анионом происходит сравнительно медленно. Это позволило полярографически проследить кинетику ионизации фенилнитрометана в растворах с pH 7 и выше.

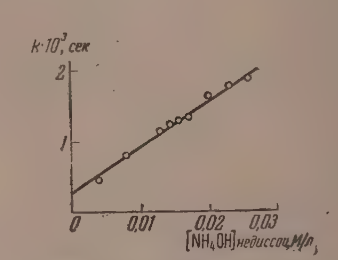
Исследование кинетики диссоциации фенилнитрометана проводили следующим образом; в ячейку заливали 18,75 *мл* буферной смеси с определенным pH (в интервале 7—10), раствор выдерживали в ячейке до установления температуры 25° при одновременном продувании азота. Далее на капельный электрод налагали потенциал $E = -1,40$ V и проводили измерение остаточного тока буферного раствора. Затем в ячейку быстро приливали 1,25 *мл* исходного 0,00625 *М/л* раствора в водном спирте (8% этилового спирта по объему) фенилнитрометана. Аналитическая концентрация веществ в ячейке составляла $3,9 \cdot 10^{-4}$ *М/л*, содержание спирта в конечном растворе 0,5%. После интенсивного размешивания азотом в течение 5—7 сек. через определенные промежутки времени замеряли предельный ток — вначале через каждые 15 сек., потом реже — до установления постоянного равновесного значения.

На фиг. 3 даны графики зависимости логарифма приведенных (и исправленных на остаточный ток) значений предельного тока от време-

ни в боратных буферных растворах. Ионизация фенилнитрометана в буферном растворе описывается уравнением 1-го порядка (по фенилнитрометану), причем с ростом pH на единицу скорость реакции возрастает примерно в 10 раз. Зависимость от pH найденных из наклона кинетических кривых констант скорости ионизации фенилнитрометана при 25° приведена на фиг 4. Специальными опытами было установлено, что скорость взаимодействия фенилнитрометана с борат-ионами как основанием, очень мала по сравнению со скоростью той же реакции с ионами OH^-; это позволяет пренебречь скоростью диссоциации фенилнитрометана под влиянием борат-ионов. Вычисленная из зависимости от pH константа скорости реакции 2-го порядка (взаимодействие с OH^-) $k_{ND}^{OH^-}$ оказалась равной 330 *л/М·сек.*



Фиг. 4. Зависимость константы скорости диссоциации фенилнитрометана от концентрации ионов гидроксила в боратных буферных растворах



Фиг. 5. Зависимость константы скорости диссоциации фенилнитрометана от концентрации недиссоциированного NH_4OH при pH 8,5

Скорость ионизации фенилнитрометана под действием различных оснований определяли следующим образом: готовили серию растворов с определенным значением pH и постоянной ионной силой раствора, но с различным содержанием изучаемого основания. Для поддержания постоянной ионной силы раствора (например 0,2) к нему добавляли рассчитанные количества хлористого калия. Для вычисления констант скорости концентрация всех растворов пересчитывалась на содержание действующего основания, исходя из константы диссоциации буферного компонента и pH раствора. Кинетические кривые снимали точно так же, как и при определении зависимости скорости диссоциации от pH раствора. Значения констант скоростей диссоциации фенилнитрометана наносились на график относительно концентрации изученных оснований. Эти зависимости представляли собой прямые; в качестве образца на фиг. 5 приведена прямая, полученная для NH_4OH при pH 8,5. Из наклона прямых для констант скорости реакций 2-го порядка вычислены следующие значения: $k_{ND}^{NH_3} = 6{,}7\cdot10^{-2}$ *л/М·сек.*; $k_{ND}^{дб} = 4{,}8\cdot10^{-2}$ *л/М·сек.*; $k_{ND}^{HPO_4^{--}} = 5{,}9\cdot10^{-2}$ *л/М·сек.*; $k_{ND}^{CH_3CO_2^-} = 9\cdot10^{-4}$* *л/М·сек*, где дб — означает анион диэтилбарбитуровой кислоты.

Кинетика изомеризации ациформы. Различие в высотах волн аци- и нитроформ фенилнитрометана дало возможность проследить кинетику изомеризации ациформы. При подкислении раствора соли фенилнитрометана практически мгновенно образуется ациформа, которая постепенно со скоростью, зависящей от кислотности среды, переходит в нитроформу. Поскольку высота волны нитроформы ниже высоты волны ациформы, то изомеризация сопровождается постепенным уменьшением предельного тока полярографической волны. Кинетические кривые изомеризации снимались аналогично

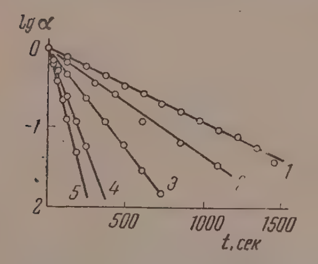
* Опыты проводились с растворами, содержащими дополнительно 0,02 *М/л* диэтилбарбитурата калия для создания необходимой буферной емкости.

снятию кривых диссоциации фенилнитрометана: в ячейку с 19 *мл* буферного раствора (интервал pH 1 — 4) добавляли 1 *мл* исходного 0,010 *M* раствора калиевой соли фенилнитрометана в водном спирте (8% по объему). Общая концентрация исследуемого вещества в ячейке составляла таким образом $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ *М/л*, а содержание спирта соответствовало 0,4%.

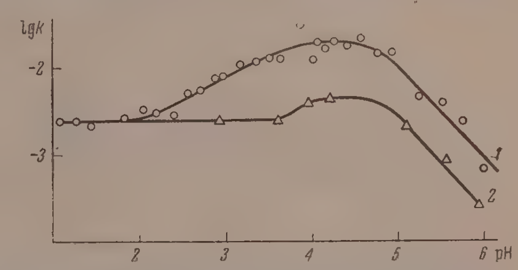
Полученные из опыта, исправленные на остаточный ток, значения предельного тока пересчитывались на содержание ациформы в растворе по формуле

$$\alpha = a\frac{I_t}{I_0} - b,$$

где α — доля ациформы фенилнитрометана в растворе; I_t — исправленное значение предельного тока в момент времени t, I_0—исправленное значение предельного тока, экстраполированное к $t = 0$; a и b — числовые коэффи-



Фиг. 6. Скорость изомеризации ациформы в нитроформу при различных pH среды: *1* — pH 2,00; *2* — 2,18; *3* — 2,70; *4* — 3,15; *5* — 3,5. Аналитическая концентрация ацетата натрия 0,2 *N*; α — доля ациформы в растворе

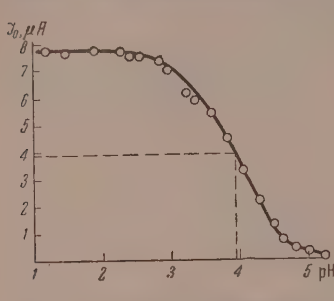


Фиг. 7. Зависимость констант скорости изомеризации ациформы и рекомбинации нитроформы фенилнитрометана в ацетатных буферных смесях от pH среды и аналитической концентрации ацетата натрия: *1* — 0,2 *N* CH_3CO_2Na; *2* — 0,04 *N* CH_3CO_2Na

циенты, рассчитываемые из опытных значений I_0 и $I_{конечн}$. На фиг. 6 приведена зависимость $\lg\alpha$ от t для нескольких значений pH. Из наклона прямых вычисляли константы скорости перехода ациформы в нитроформу. Из фиг. 6 видно, что скорость превращения ациформы в нитроформу формально подчиняется уравнению реакции первого порядка во всем изученном интервале значений pH раствора. Изменение констант скорости изомеризации с ростом pH дано на фиг. 7. Зависимость констант скорости от pH среды существенно меняется с изменением кислотности раствора и концентрации буферной смеси. В области низких значений pH скорость изомеризации не зависит от кислотности раствора. Далее с ростом pH константа скорости также возрастает, причем увеличение аналитической концентрации соли в буферных смесях (например ацетата в ацетатных буферных растворах) сдвигает начало подъема кривой в сторону более кислых растворов. При низких значениях pH концентрация ионов гидроксила и других оснований буферной смеси делается настолько малой, что преобладающей становится, очевидно, взаимодействие ациформы с водой (как основанием), чем и объясняется постоянная скорость реакции в сильно кислой среде. Вычисленная из скорости изомеризации при pH < 2 константа скорости реакции с водой $k_{AD}^{H_2O} = 4{,}14 \cdot 10^{-5}$ *л/М·сек*. Как будет видно из дальнейшего, это значение хорошо согласуется с прямой Бренстеда, построенной для диссоциации ациформы фенилнитрометана, что подтверждает высказанное выше предположение.

На фиг. 8 представлена полученная из опытов зависимость начального предельного тока растворов калиевой соли фенилнитрометана от pH буфер-

ного раствора. Кривая выражает зависимость степени диссоциации ацифенилнитрометана от pH среды. Форма кривой показывает, что, начиная с $pH \approx 2,25$ и выше, диссоциация ациформы становится все более заметной. Как видно, из фиг. 8, pK_A равно примерно 3,9. Величина pK_A, близкая к 4, была найдена также непосредственными потенциометрическими измерениями, которые проводились следующим образом. Раствор калиевой соли фенилнитрометана подкислялся половиной эквивалентного количества кислоты, после чего измерялось изменение pH со временем. Значение $pH = pK_A$ находилось экстраполированием полученных значений pH к нулевому времени.



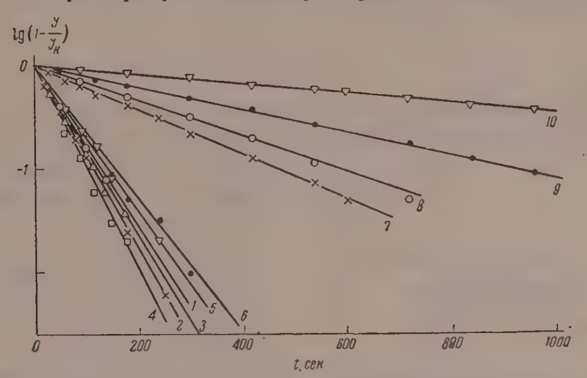
Фиг. 8. Кривая диссоциации ациформы фенилнитрометана

При изучении влияния различных оснований на скорость изомеризации ацифенилнитрометана мы пользовались теми же приемами, что и при исследовании диссоциации нитроформы фенилнитрометана. Для изомеризации ациформы мы нашли следующие константы скорости реакций: $k_{AD}^{цитр} = 0,28$ л/М·сек; $k_{AD}^{CH_3CO_2^-} = 4,5$ л/М·сек.; $k_{AD}^{ClCH_2CO_2^-} = 8,3 \cdot 10^{-2}$ л/М·сек.

Кинетика рекомбинации фенилнитрометана. Исследование изомеризации ацифенилнитрометана показало, что при $pH \geqslant 2$ нулевой предельный ток I_0 уменьшается с ростом pH вследствие диссоциации ациформы. При этом происходит и уменьшение I_t со временем. Однако уменьшение I_t со временем наблюдается лишь до pH 4; при более высоких pH имеет место обратное явление — I_t начинает увеличиваться со временем, стремясь к некоторой постоянной величине. Рост I_t со временем объясняется тем, что при этих pH начальная (при $t = 0$) концентрация ациформы вследствие ее диссоциации становится настолько низкой, что уже через очень короткий промежуток времени ток ациформы делается ниже тока образующейся нитроформы. С течением времени содержание ациформы уменьшается настолько, что нарастание тока полностью отвечает кинетике образования нитроформы из аниона. Это обстоятельство дало нам возможность найти константы скорости возникновения нитроформы при различных pH раствора. Кинетические кривые в области pH 4—6 были сняты в ацетатных буферных смесях описанным уже методом.

Все кинетические расчеты были произведены, исходя из аналитической концентрации анионов фенилнитрометана в растворе, доля которых равна $1 - \frac{I_t}{I_{конеч}}$. Графики зависимости $\lg\left(1 - \frac{I_t}{I_{конеч}}\right)$ от t для разных pH представляют собой прямые (фиг. 9). При значениях pH, близких к 4 (pH 4,15; 4,25), в начале опыта еще имеется в достаточном количестве ациформа, предельный ток которой накладывается на предельный ток образующейся нитроформы. Поэтому для этих опытов не учитывалась начальная часть кинетических кривых (где содержание ациформы превышало 3% аналитической концентрации продукта), а для остальной части кривой при расчетах вместо $\lg\left(1 - \frac{I_t}{I_{конеч}}\right)$ мы брали величину $\lg\left(1 - \frac{I_t - I^*}{I_{конеч} - I^*}\right)$, где I^* — соответствовало величине предельного тока в момент времени t^*, когда содержание ациформы в растворе соответствовало 3% или менее. Величины t^*, в свою очередь, вычисляли на основании констант скорости диссоциации ациформы, найденных экстраполированием величин для кислых растворов к данным pH. Величины t^* оказались равными, соответственно, для pH 4,15 — 15 сек.; 4,25 — 12 сек., для более высоких pH, как уже указывалось, кинетические кривые учитывались с $t = 0$ без каких-либо поправок на содержание ациформы.

На фиг. 7 приведена также зависимость констант скорости образования фенилнитрометана от pH среды с двумя сериями буферных растворов — с аналитической концентрацией ацетата 0,2*M* и 0,04*M*. В растворах, близких к нейтральным (интервал pH 5-6), константа скорости возрастает приблизительно в 10 раз при уменьшении pH среды на единицу. Скорость про-



Фиг. 9. Скорость образования нитроформы при различных значениях pH раствора (аналитическая концентрация ацетата 0,2 N): *1* — 4,15; *2* — 4,25; *3* — 4,40; *4* — 4,55; *5* — 4,75; *6* — 4,90; *7* — 5,25; *8* — 5,50; *9* — 5,75; *10* — 6,00

цесса отвечает в этих условиях рекомбинации аниона фенилнитрометана. При pH 4 — 5 наблюдается одновременное протекание процессов диссоциации ациформы и рекомбинации нитроформы.

Применение уравнения Бренстеда. Найденные константы скорости взаимодействия ацифенилнитрометана с различными основаниями позволили оценить значения констант скорости соответствующих обратных реакций. Найденные из опыта и рассчитанные значения констант скорости реакций приведены в табл. 1. В той же табл. приведены значения констант диссоциации

Таблица 1

Основание B	Кислота BH+	K_i	k_{AD}^{B}	k_{AR}^{BH+}	p	q	$\lg\frac{k_{AD}^{B}}{q}$	$\lg\frac{k_{AR}^{BH+}}{p}$	$\lg\frac{q}{p}K_i$
H_2O	H_3O^+	55,5	$4{,}14\cdot10^{-5}$	17,7	1	1	—4,38	1,25	1,74
$ClCH_2COO^-$	$ClCH_2COOH$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$3{,}3\cdot10^{-2}$	0,9	1	2	—1,38	—0,05	—2,55
$HO-C(CH_2COOH)_2-COO^-$	$HO-C(CH_2COOH)_2-COOH$	$8{,}7\cdot10^{-4}$	0,28	1,87	3	2	—0,85	—0,21	—3,24
CH_3COO^-	CH_3COOH	$1{,}79\cdot10^{-5}$	4,5	0,62	1	2	0,35	—0,19	—4,45

кислот K_i, сопряженных изученным основаниям, статистические факторы q и p, а также исходные данные для построения прямых по уравнению Бренстеда [2] (в трех последних столбцах). Константы скорости рекомбинации ацианиона с кислотами находили по уравнению:

$$k_{AB}^{BH^+} = k_{AD}^{B}\frac{K_i}{K_A},$$

причем константа кислотной диссоциации ациформы принималась равной $K_A = 1{,}3\cdot10^{-4}$.

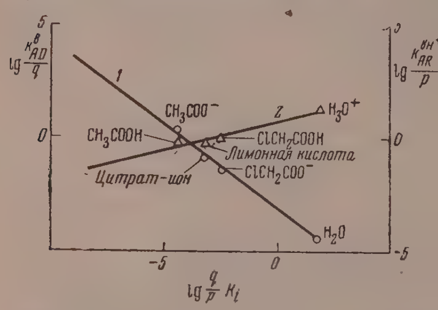
Для диссоциации уравнение Бренстеда имеет вид

$$k_{AD}^{B} = qG_{B}\left(\frac{q}{p}K_{i}\right)^{-\beta}$$

и для рекомбинации

$$k_{AR}^{BH^{+}} = pG_{BH^{+}}\left(\frac{q}{p}K_{i}\right)^{\alpha},$$

где G_B и G_{BH^+} — константы, характерные для каждого вещества (в данном случае ацифенилнитрометана); α и β — коэффициенты, причем $\alpha + \beta = 1$.



Фиг. 10. Прямые, построенные по уравнению Бренстеда для ациформы фенилнитрометана: 1 — константы скорости диссоциации; 2 — константы скорости рекомбинации

На фиг. 10 приведены графики, построенные по уравнению Бренстеда. Прямая 1 отвечает диссоциации ациформы, прямая 2 — ее рекомбинации. Из наклона прямых и их положения найдены значения $\alpha = 0{,}26$; $\beta = 0{,}74$; $G_{BH^+} = 6{,}3$; $G_B = 8{,}0 \cdot 10^{-4}$. Отношение G_B/G_{BH^+} должно быть равно величине K_A. Действительно, $G_B/G_{BH^+} = 1{,}27 \cdot 10^{-4}$, что практически совпадает с $K_A = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

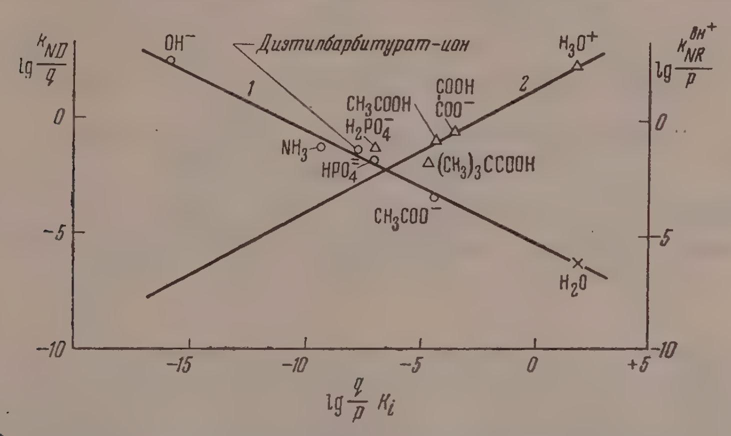
Уравнение Бренстеда было применено также и для реакций фенилнитрометана. В табл. 2 приведены полученные экспериментальные величины констант скоростей диссоциации и рекомбинации фенилнитрометана под влиянием различных оснований и кислот, а также данные для построения графика по уравнению Бренстеда. График, построенный по этим значениям, представлен на фиг. 11.

Следует отметить, что для величины $k_{ND}^{OH^-}$ получен ряд несколько отличающихся друг от друга значений. Так, из зависимости скорости диссоциации фенилнитрометана от pH найдена величина 330 *л/М·сек.*, кроме того, экстраполяцией к нулевой концентрации значений скорости диссоциации для различных концентраций основания при постоянном pH (см., например, фиг. 5) найдены значения $k_{ND}^{OH^-} = 550$ *л/М·сек* (из зависимости для основания борат-иона); 350 (фосфат-иона), 190 (диэтилбарбитурат-иона) и 78 (из данных по NH_3).

Таблица 2

Основание B	Кислота BH+	K_i	k_{ND}^{B}	$k_{NR}^{BH^+}$	p	q	$\lg\frac{k_{ND}^{B}}{q}$	$\lg\frac{k_{NR}^{BH^+}}{p}$	$\lg\frac{q}{p}K_i$
H_2O	H_3O^+	55,5	$8\cdot10^{-7}$	200	1	1	−6,10	2,3	1,75
$(COO^-)_2$	COOH—COO	$6{,}4\cdot10^{-5}$		0,28	1	4		−0,55	−3,59
CH_3COO^-	CH_3COOH	$1{,}79\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-4}$	0,13	1	2	−3,35	−0,89	−4,45
$(CH_3)_3CCOO^-$	$(CH_3)_3CCOOH$	$9{,}4\cdot10^{-6}$		0,019	1	2		−1,72	−4,73
$HPO_4^{=}$	$H_2PO_4^-$	$5{,}8\cdot10^{-8}$	$5{,}9\cdot10^{-2}$	0,089	2	3	−1,71	−1,35	−7,06
OC(N=C(OH))(N—C(O⁻))C$(C_2H_5)_2$	веронал	$3{,}7\cdot10^{-8}$	$4{,}8\cdot10^{-2}$		2	1	−1,32		−7,73
NH_3	NH_4^+	$5{,}6\cdot10^{-10}$	$6{,}7\cdot10^{-2}$		1	1	−1,17		−9,25
OH^-	H_2O	$1{,}8\cdot10^{-16}$	$3{,}3\cdot10^{2}$		1	1	2,52		−15,75

Приведенная в табл. 2 величина $k_{ND}^{H_2O} = 8 \cdot 10^{-7}$ *л/М.сек* найдена экстраполированием прямой Бренстеда (фиг. 11) до абсциссы, отвечающей значению $\lg \frac{q}{p} K_i$ для воды, т. е. +1,8. Точка, отвечающая этому значению, помечена на фиг. 11 крестиком. Прямая уравнения Бренстеда (фиг. 11) прове-



Фиг. 11. Прямые уравнения Бренстеда для нитроформы фенилнитрометана: *1* — константы скорости диссоциации (Х — экстраполированное значение $k_{ND}^{H_2O}$); *2* — константы скорости рекомбинации

дена через среднее значение $k_{ND}^{OH^-} = 300$ *л/М·сек*; значение $k_{NR}^{H_3O^+} = 200$ *л/М·сек.* найдено нами графически из кинетики рекомбинации фенилнитрометана с уксусной кислотой с разными концентрациями ее при pH 5,0; 5,25 и 5,5. Мы рассчитываем распространить метод на другие таутомерные превращения.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность Д. Г. Кнорре за неоднократные обсуждения результатов и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлена полярографическая активность ациформы фенилнитрометана.

2. Полярографически изучена кинетика диссоциация нитро- и ациформ фенилнитрометана под действием различных оснований, а также рекомбинация аниона фенилнитрометана с ионами гидроксония.

3. Определены значения констант диссоциации аци- и нитроформ фенилнитрометана

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.III.1959

Дополнения внесены
8.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, В. А. Климова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 1675.
2. S. A. Maron, V. K. La-Mer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2018 (1939).
3. С. Г. Майрановский и Н. Н. Силин, Заводск. лаборатория 25, 376 (1959).
4. С. Г. Майрановский и Ф. С. Титов, Ж. аналит. химии 15, 121 (1960).
5. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Заводск. лаборатория 15, 1299 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и Л. К. ЛЫСАНЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 33. СТЕРЕОХИМИЯ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДДУКТА 1-ВИНИЛ-6-МЕТОКСИ-3,4-ДИГИДРОНАФТАЛИНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Вследствие трудностей получения 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталин (I) сравнительно мало изучен в реакциях диенового синтеза, хотя и предпринимались отдельные попытки использовать его аддукты с малеиновым [1, 2] и цитраконовым [3, 4] ангидридами и мезаконовой кислотой [2] в качестве исходных продуктов для синтеза полициклических соединений, родственных стероидам. Только сравнительно недавно этот диен, благодаря применению реакции Нормана, стал достаточно доступным, что позволило использовать его конденсацию с хиноном для синтеза D-гомонорстероидных соединений [5].

Продолжая наши исследования по стереохимии циклических дикарбоновых кислот, мы решили изучить стереохимию и стереоспецифические превращения аддукта 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с малеиновым ангидридом, имея в виду использовать в дальнейшем как сам аддукт (II), так и его геометрические изомеры для стереоспецифического синтеза изомеров маррианолевой и дойзинолевой кислот, являющихся продуктами расщепления природных эстрогенных гормонов [6].

CH_3O (I) + CH–CO–O–CO–CH (малеиновый ангидрид) → CH_3O (II)

В соответствии с общими закономерностями диенового синтеза аддукт (II), получающийся с выходом до 65% при конденсации диена (I) с малеиновым ангидридом при комнатной температуре, должен обладать цис-син-конфигурацией и при омылении водным диоксаном дает соответствующую цис-син-кислоту (III), охарактеризованную в виде кристаллического цис-син-диэфира (IV). В отличие от описанной ранее цис-син-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [7], трициклическая цис-син-кислота (III) оказалась не способной к лактонизации и при обработке хлористым водородом в уксусной кислоте дает изомерную цис-дикарбоновую кислоту (V), содержащую двойную связь в положении между циклами, полученную ранее Бахманом и Контрулисом [2].

Аналогичная реакция имеет место и в случае цис-син-диэфира (IV) и цис-син-ангидрида (II), приводя соответственно к изомерам (VI) и (VII). Перемещение двойной связи происходит достаточно легко, и уже

(II) т пл 204° (III) т.пл. 225° (IV) т пл 118°

(VII) т пл 141° (V) т.пл. 210° (VI) т.пл. 79°

при кратковременном нагревании цис-син-ангидрида (II) выше его температуры плавления или при кипячении цис-син-кислоты (III) с хлористым ацетилом с хорошим выходом образуется цис-ангидрид (VII). Этот же ангидрид образуется и при конденсации диена (I) с малеиновым ангидридом при повышенной температуре. Строение соединений (V), (VI) и (VII) было доказано ранее их УФ-спектрами [2], что являлось единственным подтверждением положения двойных связей в них. Однако полученные нами изомерные соединения (V), (VI) и (VII), обладая идентичными спектрами поглощения, оказались отличными по температурам плавления от описанных Дане [1] и Бахманом [2], в результате чего возникла необходимость в химическом доказательстве их строения. С этой целью нами было изучено каталитическое гидрирование изомерных кислот (III) и (V) и их диэфиров (IV) и (VI), что позволило одновременно подтвердить цис-син-конфигурацию исходного ангидрида (II).

Оказалось, что кислота (III), хотя и медленно, но гидрируется с окисью платины, давая индивидуальную кислоту (VIII), тогда как изомерная ей кислота (V) в этих условиях гидрироваться совершенно не способна. Однако при применении более активного катализатора (30%-ный палладий на $SrCO_3$), который ранее весьма успешно был использован для гидрирования двойной связи между циклами [8], кислота (V)

(III) (VIII) т.пл. 216° (V)

(IV) (IX) т.пл. 103° (VI)

может быть прогидрирована, причем в результате реакции с хорошим выходом получается та же самая кислота (VIII). В тех же условиях один и тот же диэфир (IX) образуется и при каталитическом гидрировании изомерных диэфиров (IV) и (VI). Эти данные совершенно однозначно показывают, что изомерные кислоты (III) и (V), так же как и их диэфиры, не могут быть эпимерами по C_{10a} и должны отличаться между собой только расположением двойной связи. Тот факт, что кислота (V) и диэфир (VI) в обычных условиях гидрируются с большим трудом, доказывает, что эти соединения имеют двойную связь между циклами, что и соответствует их УФ-спектрам.

Как было установлено ранее [9], каталитическое гидрирование непредельных циклических 1,2-дикарбоновых кислот является реакцией цис-присоединения со стороны, противоположной карбоксильным группам, в соответствии с чем кислота (VIII) и ее диэфир (IX) должны иметь цис-син-цис-конфигурацию. Так как эти же кислота и диэфир образуются и при каталитическом гидрировании непредельной кислоты (III) и ее диэфира (IV), то можно сделать вполне обоснованный вывод, что эти последние имеют цис-син-конфигурацию, поскольку в противном случае (если бы они имели цис-анти-конфигурацию) их гидрирование приводило бы к изомерам с транс-сочленением циклов. Таким образом, при изучении каталитического гидрирования было однозначно доказано, что изомерные соединения (V), (VI) и (VII) действительно имеют двойную связь между циклами, а исходный ангидрид (II), образующийся при диеновом синтезе, имеет цис-син-конфигурацию.

Ряд стереоспецифических превращений был изучен нами на примере изомерных цис-диэфиров (IV) и (VI). Оказалось, что цис-син-диэфир (IV) при обработке метилатом натрия и последующем омылении с хорошим выходом превращается в изомерную транс-кислоту (X), которая при кипячении с хлористым ацетилом дает соответствующий транс-ангидрид (XI), а при обработке диазометаном — транс-диэфир (XII). В соответствии с установленными ранее закономерностями [10], цис-

ин-диэфир (IV) должен иметь аксиальную карбометоксильную группу ри C_1, в результате чего получающаяся при его изомеризации транс-кислота (X), так же как ее диэфир и ангидрид, должна иметь транс-нти-конфигурацию. Транс-анти-ангидрид (XI) при действии хлористо-о водорода в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты изомери-уется в описанный выше цис-ангидрид (VII), имеющий двойную связь ежду циклами.

Цис-диэфир (VI) также способен изомеризоваться метилатом нат-ия, давая при этом после омыления единственно возможную транс-ки-лоту (XIII), охарактеризованную в виде ее диэфира (XIV). Изомерные ранс-кислоты (X) и (XIII) отличаются между собой положением двой-ой связи, что было доказано превращением транс-анти-диэфира (XII) ри действии хлористого водорода в уксусной кислоте в транс-диэфир XIV), строение которого в свою очередь было подтверждено УФ-спек-ром.

Интересные превращения претерпевает транс-кислота (XIII), содер-кащая двойную связь между циклами. Оказалось, что она не способна авать отвечающий ей ангидрид и при кипячении с уксусным ангидри-ом превращается в цис-ангидрид (VII), а при продолжительном на-ревании с хлористым ацетилом дает транс-син-ангидрид (XI) в ре-ультате обратного перемещения двойной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с ма-еиновым ангидридом. В четырехгорлую колбу, снабженную механиче-кой мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холо-ильником с хлоркальциевой трубкой, поместили 12,15 *г* магниевых тружек и небольшой кристаллик йода; колбу заполнили сухим азотом, агрели до начала возгонки йода и охладили в токе азота. При энергич-ом перемешивании в колбу прибавили раствор 67,5 *г* бромистого ви-ила в 70 *мл* абсолютного тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы емпература смеси держалась в интервале 30—35°. После окончания рибавления перемешивание продолжали до тех пор, пока температура меси не понизилась до комнатной. Реакционную смесь охладили до -20°, разбавили 100 *мл* абсолютного эфира и при перемешивании при-авили по каплям раствор 24,1 *г* метокситетралона в 45 *мл* тетрагидро-урана, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не подни-алась выше —15°. После окончания прибавления реагентов содержимое олбы перемешивали еще 3 часа при —20°, оставили на ночь и, наконец, еремешивали еще 2 часа при 30—35°. Для разложения содержимое олбы вылили в охлаждаемую льдом с солью смесь 300 *г* льда и 65 *г* лористого аммония, органический слой отделили, промыли раствором ипосульфита натрия, водой и высушили сульфатом натрия. Полученный осле отгонки растворителей маслообразный виниловый спирт (30 *г*) ля последующей дегидратации разделили на две порции.

Раствор 15 *г* неочищенного винилового спирта в 40 *мл* абсолютного ензола кипятили в присутствии 0,1 *г* N-фенил-β-нафтиламина с кри-алликом йода, собирая образующуюся воду в водоотделителе. Дегид-атация практически заканчивалась через 20 мин. От реакционной сме-и отогнали в вакууме ~20 *мл* бензола; остаток, содержащий диен (1)], охладили до комнатной температуры и прибавили к нему раствор 9 *г* малеинового ангидрида в 40 *мл* абсолютного бензола. Бурная реак-ия начинается почти сразу, и из реакционой смеси выделяется кри-таллический аддукт (II). Из двух порций винилового спирта получено 2,1 *г* аддукта (II), (выход 65%, считая на малеиновый ангидрид) с . пл. 192—194°. После кристаллизации из диоксана аддукт имел посто-нную т. пл. 202—204° [1, 2]. При упаривании маточного раствора удает-

ся выделить некоторое количество цис-ангидрида (VII), который после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 1) и высушивания в вакууме при 100° плавился при 140—141°; УФ-спектр (в ацетонитриле): λ_{max} 281,5 mμ (lg ε 4,233) *. Найдено: C 71,61; 71,34; H 5,33; 5,65%. $C_{17}H_{16}O_4$. Вычислено: C 71,80; H 5,67%.

Цис-син-кислота (III). Смесь 0,2 *г* цис-син-ангидрида (II), 2 *мл* воды и 7 *мл* диоксана кипятили 6 час. Раствор упарили в вакууме до небольшого объема, выделившиеся кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе. Получено 0,18 *г* цис-син-кислоты (III) с т. пл. 220—222° (разл.) После перекристаллизации из диоксана получено 0,12 *г* чистой цис-син-кислоты (III) с т. пл. 224—225° (разл.) Найдено: C 67,41; 67,42; H 6,08; 6,24%. $C_{17}H_{18}O_5$. Вычислено: C 67,53; H 6,00%.

Цис-син-диэфир (IV). При обработке суспензии 0,2 *г* цис-син-кислоты (III) в 3 *мл* метилового спирта эфирным раствором диазометана получено 0,18 *г* цис-син-диэфира (IV) с т. пл. 116—117°, который после кристаллизации из метилового спирта имеет постоянную т. пл. 117—118° [1, 2]; УФ-спектр (в спирте): λ'_{max} 265 mμ (lg ε 4,317); λ^2_{max} 299,5 mμ (lg ε 3,578).

Цис-кислота (V). Смесь 1,0 *г* цис-син-кислоты (III) и 15 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали при 60° в течение часа, а затем кипятили 15 мин. (до растворения осадка). При стоянии из раствора выпали кристаллы, которые после промывания уксусной кислотой и высушивания имеют т. пл. 204—207° (разл.) (0,55 *г*). После разбавления маточного раствора 10 *мл* воды получили еще 0,2 *г* вещества с т. пл. 204—208°. Обе порции объединили и перекристаллизовали из диоксана. Получено 0,5 *г* чистой цис-кислоты (V) с постоянной т. пл. 209—210° (разл.). Найдено: C 67,22; 67,33; H 6,09; 6,05%. $C_{17}H_{18}O_5$. Вычислено: C 67,53; H 6,00%.

Цис-диэфир (VI). Суспензию 0,2 *г* цис-кислоты (V) в 5 *мл* метилового спирта обработали эфирным раствором диазометана. Получили 0,18 *г* цис-диэфира (VI) с т. пл. 70—73°, который после кристаллизации из метилового спирта и высушивания имеет т. пл. 78—79°; УФ-спектр (в спирте): λ_{max} 276 mμ (lg ε 4,235). Найдено: C 68,70; 68,75; H 6,57; 6,50%. $C_{19}H_{22}O_5$. Вычислено: C 69,07; H 6,71%.

При выдерживании смеси 1,0 *г* цис-син-диэфира (IV) и 5 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, при комнатной температуре получили 0,90 *г* цис-диэфира (VI) с т. пл. 75—76°, не дающего депрессии с образцом, полученным выше.

Цис-ангидрид (VII). Смесь 0,15 *г* цис-кислоты (V) и 15 *мл* хлористого ацетила кипятили 3 часа, хлористый ацетил отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре смесью ацетона с эфиром. Получено 0,1 *г* цис-ангидрида (VII) с т. пл. 137—139°, который после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 1) имеет т. пл. 138—139° и не дает депрессии с образцом, полученным при диеновом синтезе.

0,2 *г* цис-син-кислоты (III) и 30 *мл* хлористого ацетила кипятили 12 час. и получили 0,14 *г* ярко-желтых кристаллов; после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 3) получен цис-ангидрид (VII) с т. пл. 138—139°, не дающий депрессии с известным образцом.

2,0 *г* цис-син-кислоты (III) нагревали в токе азота при 220—230° в течение 20 мин., окрашенный расплав растворили в 4 *мл* кипящего бензола и оставили кристаллизоваться. Получено 1,2 *г* кристаллического вещества с т. пл. 124—125°; при упаривании маточного раствора было выделено еще 0,3 *г* вещества с т. пл. 121—123°. Обе порции кристаллов объединили и перекристаллизовали из смеси ацетона с эфиром (1 : 1). Получено 0,8 *г* чистого цис-ангидрида (VII) с т. пл. 137—139°, не дающего депрессии с полученными выше образцами.

* Ультрафиолетовые спектры полученных соединений были сняты в нашей лаборатории Т. М. Фадеевой.

Цис-син-цис-диэфир (IX). Раствор 0,60 *г* цис-син-диэфира (V) в 5 *мл* абсолютного диоксана гидрировали над 0,1 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровали, диоксан отогнали в вакууме, а маслообразный остаток обработали смесью эфира с петролейным эфиром, после чего он закристаллизовался. Получено 0,56 *г* цис-син-цис-диэфира (IX) с т. пл. 100—101°, который после кристаллизации из метилового спирта имеет постоянную т. пл. 102—103°. Найдено: C 68,71; 68,51; H 7,25; 7,46%. $C_{19}H_{24}O_5$. Вычислено: C 68,65; H 7,28%.

При гидрировании 0,30 *г* цис-диэфира (VI) в смеси 4 *мл* бензола и *мл* этилового спирта в присутствии 0,1 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ получили 0,20 *г* цис-син-диэфира (IX) с т. пл. 96—99°, который после кристаллизации из метилового спирта имеет т. пл. 101—102° и не дает депрессии с описанным выше образцом.

Цис-син-цис-кислота (VIII). 1,0 *г* цис-син-ангидрида (II) нагрели с раствором 0,29 *г* едкого натра в 10 *мл* воды до растворения, профильтровали, и раствор натровой соли кислоты (III) гидрировали в присутствии 30%-ного $Pd/SrCO_3$ до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровали, фильтрат вылили в разбавленную соляную кислоту, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Получено 0,98 *г* цис-син-цис-кислоты (VIII) с т. пл. 194—200°, которая после двукратной кристаллизации из 60%-ного водного диоксана имела постоянную т. пл. 215,5—216,5°. Найдено: C 67,33; 67,28; H 6,61; 6,68%. $C_{17}H_{20}O_5$. Вычислено: C 67,09; H 6,62%.

При обработке эфирным раствором диазометана цис-син-цис-кислота (VIII) с количественным выходом превращается в описанный выше цис-син-цис-диэфир (IX) с т. пл. 102—103°. Кипячение смеси 0,27 *г* цис-син-цис-кислоты (VIII) с 20 *мл* хлористого ацетила в течение 3 час. привело к цис-син-цис-ангидриду (0,24 *г*), который после кристаллизации из бензола плавился при 164—165°. Найдено: C 71,23, 71,26; H 6,33; 6,36%. $C_{17}H_{18}O_4$. Вычислено: C 71,31; H 6,34%.

При гидрировании 2,0 *г* цис-кислоты (V) в 60 *мл* абсолютного диоксана в присутствии 0,5 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ получили 1,72 *г* цис-син-цис-кислоты (VIII) с т. пл. 214—215,5°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

Транс-анти-кислота (X). К раствору 2,4 *г* натрия в 50 *мл* абсолютного метилового спирта прибавили 1,0 *г* цис-син-диэфира (IV), и смесь кипятили в течение 20 час. Метиловый спирт отогнали в вакууме досуха, остаток растворили в 200 *мл* воды, профильтровали и для омыления упарили в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей отфильтровали, промыли небольшим количеством метилового спирта, растворили в 40 *мл* воды, профильтровали и подкислили соляной кислотой. Получено 0,80 *г* транс-анти-кислоты (X) с т. пл. 218—219°, которая после кристаллизации из диоксана имеет постоянную т. пл. 222—223° (с разл.). Найдено: C 67,28; 67,47; H 6,01; 6,09%. $C_{17}H_{20}O_5$. Вычислено: C 67,53; H 6,00%.

Транс-анти-диэфир (XII). При обработке суспензии 0,2 *г* транс-анти-кислоты (X) в метаноле эфирным раствором диазометана получено 0,2 *г* транс-анти-диэфира (XII) с т. пл. 120—121°; кристаллизация из метанола не изменяет его температуры плавления; УФ-спектр (в спирте): λ^1_{max} 263,5 mμ (lg ε 4,306); λ^2_{max} 296,5 mμ (lg ε 3,541). Найдено: C 68,74; 68,80; H 6,65; 6,71%. $C_{19}H_{22}O_5$. Вычислено: C 69,07; H 6,71%.

Транс-анти-ангидрид (XI). При кипячении 0,2 *г* транс-анти-кислоты (X) с 20 *мл* хлористого ацетила в течение 7 час. получили 0,13 *г* транс-анти-ангидрида (XI) с т. пл. 216—218°, который после кристаллизации из бензола имеет постоянную т. пл. 218—219°; УФ-спектр (в ацетонитриле): λ^1_{max} 264 mμ (lgε 4,324); λ^2_{max} 293 mμ (lgε 3,604). Найдено: C 71,92; 71,76; H 5,50; 5,63%. $C_{17}H_{16}O_4$. Вычислено: C 71,80; H 5,67%.

Омылением 0,40 *г* транс-анти-ангидрида (XI) 5%-ным раствором едкого натра получили 0,38 *г* транс-анти-кислоты (X) с т. пл. 210—212°, которая после кристаллизации из ацетона имеет т. пл. 220—221° и не дает депрессии с образцом, полученным выше.

Транс-кислота (XIII). Смесь 1,18 *г* цис-диэфира (VI) и 50 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия кипятили 18 час. Метиловый спирт отогнали в вакууме, остаток растворили в 50 *мл* воды, профильтровали и кипятили 4 часа с активированным углем. Раствор профильтровали, осторожно подкислили разбавленной соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Получено 0,65 *г* транс-кислоты (XIII) с т. пл. 203—204°. После кристаллизации из 40%-ного ацетона транс-кислота (XIII) имеет постоянную т. пл. 206—207°. Найдено: С 67,63; 67,76; Н 5,92%. $C_{17}H_{18}O_5$. Вычислено: С 67,53; Н 6,00%.

Транс-диэфир (XIV). При обработке 0,1 *г* транс-кислоты (XIII) в 5 *мл* метилового спирта эфирным раствором диазометана получили 0,1 *г* транс-диэфира (XIV) с т. пл. 76—82°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) имеет т. пл. 82—83°; УФ-спектр (в спирте): λ_{max} 275,5 $m\mu$ (lg ε 4,212). Найдено: С 69,12; 69,26; Н 6,71; 6,73%. $C_{19}H_{22}O_5$. Вычислено: С 69,07; Н 6,71%.

Смесь 0,13 *г* транс-анти-диэфира (XII) и 1 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, выдерживали при комнатной температуре до растворения осадка, уксусную кислоту отогнали и количественно получили транс-диэфир (XIV), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) плавится при 81—83° и не дает депрессии с описанным выше образцом.

Превращения транс-кислоты (XIII). При кипячении 0,22 *г* транс-кислоты (XIII) с 25 *мл* хлористого ацетила в течение 7 час. получено 0,14 *г* вещества с т. пл. 211—214°, который после кристаллизации из бензола имеет т. пл. 218,5—219° и не дает депрессии с транс-анти-ангидридом (XI), описанным выше. При омылении 0,07 *г* полученного ангидрида 3%-ным раствором едкого натра получили соответствующую кислоту с т. пл. 210—212°, которую без очистки обработали эфирным раствором диазометана. Полученный при этом диэфир после кристаллизации из метилового спирта имеет т. пл. 119—120°, не дает депрессии с транс-анти-диэфиром (XII) и имеет одинаковый с ним УФ-спектр (в спирте): λ^1_{max} 263,5 $m\mu$ (lg ε 4,257); λ^2_{max} 297,5 $m\mu$ (lg ε 3,609).

Кипячением 0,3 *г* транс-кислоты (XIII) с 10 *мл* уксусного ангидрида в течение 8 час. получили 0,25 *г* кристаллического вещества с т. пл. 121—123°, которое после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 1) имеет т. пл. 138—140° и не дает депрессии с цис-ангидридом (VII).

Превращения транс-анти-ангидрида (XI). Нагреванием при 60° 0,32 *г* транс-анти-ангидрида (XI) с 8 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, в течение 7 час. получено 0,24 *г* вещества, которое после кристаллизации из смеси бензола с ацетоном (1 :1) имеет т. пл. 206—207° и не дает депрессии с транс-кислотой (XIII), описанной выше.

К смеси 4 *мл* уксусного ангидрида и 8 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, прибавили 0,5 *г* транс-анти-ангидрида (XI) и нагревали при 50—60° в течение 8 час. (до полного растворения). После отгонки растворителей кристаллический осадок промыли на фильтре эфиром, и из эфирного фильтрата выделили 0,1 *г* вещества с т. пл. 131—134°, которое после кристаллизации из бензола плавилось при 136—138° и не давало депрессии с цис-ангидридом (VII).

ВЫВОДЫ

1. Аддукт 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина с малеиновым ангидридом (II), а также отвечающие ему кислота (III) и диэфир (IV) имеют цис-син-конфигурацию.

2. Соединения этого ряда при действии хлористого водорода легко превращаются в соответствующие изомеры (V), (VI) и (VII), содержащие двойную связь между циклами.

3. Изучено каталитическое гидрирование обоих рядов изомерных соединений и доказано, что получающиеся при этом продукты (VIII) и (IX) имеют цис-син-цис-конфигурацию.

4. Осуществлена изомеризация диэфиров (IV) и (VI) под влиянием метилата натрия и получены соответствующие изомерные транс-кислоты (X) и (XIII), для которых изучены некоторые стереоспецифические превращения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dane, O. Höss, A. W. Bindseil, J. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. **532**, 39 (1937).
2. W. Bachmann, J. Controulis, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2636 (1951).
3. W. Bachmann, J. Chemerda, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1468 (1948).
4. J. Heer, K. Miescher, Helv. chim. acta **31**, 219, 228 (1948).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и Г. П. Верхолетова, Докл. АН СССР, **112**, 1067 (1957).
6. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Химия стероидных соединений. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 482.
7. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1956**, 951.
8. W. S. Johnson и сотр., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6296 (1956).
9. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1956**, 715.
10. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1091.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

В. М. АНДРЕЕВ, Л.К. ЛЫСАНЧУК и В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 34. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЭФИРОВ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И КОНФОРМАЦИЯ ЦИС-СИН-7-МЕТОКСИ-1,2,3,9,10,10а-ГЕКСАГИДРОФЕНАНТРЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как было показано в предыдущем сообшении [1], цис-син-диэфир (I) при изомеризации метилатом натрия способен превращаться в транс-анти-кислоту (II) конфигурация которой была принята на основании предположения о том, что в исходном диэфире карбометоксильная группа при C_1 должна являться аксиальной, вследствие чего изомеризация и происходит по этому карбоксилу.

$COOCH_3(e)$, $COOCH_3(a)$, CH_3O (I) $\xrightarrow{CH_3ONa}$ $COOH(e)$, $COOH(e)$, CH_3O (II)

С целью подтверждения этого предположения необходимо было изучить изомеризацию соответствующих полуэфиров с карбометоксильной группой при C_1 или C_2, в которых имеется только один центр (карбометоксильная группа), по которому они могут изомеризоваться при действии метилата натрия.

Для синтеза соответствующих цис-син-полуэфиров (III) и (IV) мы воспользовались описанными ранее методами [2, 3], на основании которых можно было считать, что полуэфир (III) должен получаться при действии метилата натрия на цис-син-ангидрид (V), а полуэфир (IV) — при частичном омылении цис-син-диэфира (I). Оказалось, что эти методы действительно дают возможность получать оба цис-син-полуэфира (III) и (IV), которые являются изомерами по положению свободной карбоксильной группы и образуют при обработке диизометаном исходный цис-син-диэфир (I).

Однако для того, чтобы однозначно решить вопрос о конфигурации дикарбоновых кислот, которые могут образоваться при изомеризации этих полуэфиров, необходимо было достаточно строго доказать строение последних. Наиболее удобно это было сделать на примере отвечающих им предельных полуэфиров (VI) или (VII), которые практически с количественным выходом образуются при каталитическом гидрировании изомерных цис-син-полуэфиров (III) и (IV). Так же, как и в случае описанных ранее цис-син-кислоты и цис-син-диэфира [1], каталитическое гидрирование изомерных цис-син-полуэфиров происходит стереоспецифично и приводит к изомерным предельным полуэфирам (VI) и (VII).

CH_3ONa; $H_2(Pd)$; CH_2N_2; 1 моль KOH; CH_2N_2; $H_2(Pd)$

(V) т. пл. 204° (III) т. пл. 196° (VI) т. пл. 216°

(I) т. пл. 118° (IV) т. пл. 196° (VII) т. пл. 178°

которые имеют цис-син-цис-конфигурацию. Это было легко доказано тем, что при обработке диазометаном они дают один и тот же цис-син-цис-диэфир, описанный в предыдущем сообщении [1].

Для доказательства строения одного из предельных полуэфиров (VI) мы воспользовались известной реакцией восстановления свободной карбоксильной группы в соответствующую первичную гидроксильную группу [4] с последующим дегидрированием в метилметоксифенантрен. Согласно нижеприведенной схеме, хлорангидрид (VIII), полученный из цис-син-полуэфира (VI) при действии оксалилхлорида, был превращен в тиоэфир (IX), который после восстановительного обессеривания и циклизации на окиси алюминия дал γ-лактон (XI); строение последнего было подтверждено ИК-спектром. Дегидрирование этого γ-лактона [5] нагреванием с селеном привело к 1-метил-7-метоксифенантрену (XII) с т. пл. 130—131°, из которого были получены 1-метил-7-оксифенантрен и его ацетат

$(COCl)_2$; C_4H_9SH; Ni; Al_2O_3; Se, 330°

(VI) (VIII) (IX)

(X) (XI) т. пл. 162° (XII) т. пл. 132°

Все полученные фенантреновые производные по температурам плавления совпадают с соответствующими производными 1-метилфенантрена [6—8], и это совершенно однозначно подтверждает, что в исходном предельном цис-син-цис-полуэфире (VI), а следовательно и в цис-син-полуэфире (III), имеется свободная карбоксильная группа при C_1. Как было показано выше, второй цис-син-полуэфир (IV) является только структурным изомером полуэфира (III) и, следовательно, имеет свободную карбоксильную группу при C_2.

Полученные данные доказывают, что частичное омыление цис-син-диэфира (I) и присоединение метанола к цис-син-ангидриду (V) происходят преимущественно по карбоксильной группе при C_2, которая является, очевидно, менее экранированной. Уже этот факт указывает на то, что в цис-син-диэфире (I) карбометоксильная группа при C_2 является экваториальной, а при C_1 — аксиальной; это было также подтверждено изучением изомеризации полуэфиров (III) и (IV).

Оказалось, что цис-син-полуэфир (III), имеющий карбометоксильную группу при C_2, не способен изомеризоваться метилатом натрия и дает при этом после омыления только исходную цис-син-кислоту (XIII), идентичную описанной ранее [1]. В отличие от этого изомерный полуэфир (IV) с карбометоксильной группой при C_1 легко изомеризуется при кипячении с метилатом натрия, давая при последующем омылении полученную нами ранее [1] транс-антикислоту (II). Этот факт, однозначно доказывающий конфигурацию кислоты (II), одновременно подтверждает и то предположение, что в цис-син-диэфире (I) и цис-син-кислоте (XII) карбоксильная группа при C_1 является аксиальной.

Это обстоятельство позволяет более однозначно рассматривать вопрос о конформации цис-син-7-метокси-1, 2, 3, 9, 10, 10а-гексагидрофенантрен-1, 2-дикарбоновой кислоты (XIII) и особенностях ее поведения, описанных в предыдущем сообщении [1]. Как следует из конформационных представлений, этот геометрический изомер может быть представлен в виде двух конверсионных форм (А и Б).

Как видно из этих пространственных моделей, только конверсионная форма (А) способна изомеризоваться по карбоксильной группе при C_1 с образованием транс-анти-кислоты (II) с диэкваториальным расположением карбоксилов и не должна изомеризоваться по карбоксильной группе при C_2, что в действительности и имеет место. Если бы было возможно конверсионное превращение цис-син-кислоты в форму (Б), то характер изомеризации ее полуэфиров стал бы противоположным и полуэфир (III) с карбометоксильной группой при C_2 давал бы в результате изомеризации по этой группе изомерную транс-син-кислоту (XIV). Способность к изомеризации только одного полуэфира (IV) с карбометоксильной группой при C_1 показывает, что исходная цис-син-кислота (XIII) существует преимущественно в виде конверсионной формы (А), которая является более энергетически выгодной, так как в ней отсутствует метааксиальное взаимодействие между карбоксильной группой при C_2 и системой циклов, имеющееся в конверсионной форме (Б).

В соответствии с этим выводом необходимо рассматривать и отмеченный ранее факт неспособности цис-син-кислоты (XIII) к лактонизации [1]. По-видимому, в такой пространственной системе, несмотря на наличие аксиальной карбоксильной группы при C_1, формально способной к лактонизации, реакция перемещения двойной связи является более предпочтительной, в результате чего вместо лактонизации происходит сдвиг двойной связи в положение между циклами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-син-полуэфир (III). К раствору 0,5 *г* натрия в 100 *мл* абсолютного метилового спирта прибавили 6 *г* цис-син-ангидрида (V), смесь слегка подогрели (до полного растворения), выдержали 2 мин., профильтровали и вылили в 100 *мл* воды, содержащей избыток соляной кислоты. Выделившийся осадок полуэфира (III) отделили центрифугированием, промыли водой и высушили на воздухе. Получено 6,32 *г* цис-син-полуэфира (III) с т. пл. 186—189°, который после кристаллизации из изопропилового спирта плавится с разложением при 195—196°; выход 80%. Найдено: С 68,37; 68,26; Н 6,24; 6,08%. $C_{18}H_{20}O_5$. Вычислено: С 68,33; Н 6,37%.

При обработке цис-син-полуэфира (III) эфирным раствором диазометана количественно получен цис-син-диэфир (I) с т. пл. 116—118°, не дающий депрессии с заведомым образцом [1].

Цис-син-полуэфир (IV). К раствору 0,4 *г* едкого кали в 40 *мл* метилового спирта и 10 *мл* воды прибавили 2,31 *г* цис-син-диэфира (I) и смесь кипятили 4 часа. Метанол отогнали, остаток разбавили водой, профильтровали и подкислили соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли водой и высушили. Получено 1,55 *г* цис-син-полуэфира (IV) с т. пл. 190,5—192°, который после кристаллизации из ацетона имеет постоянную т. пл. 195—196°. Смешанная проба с цис-син-полуэфиром (III) плавится при 170—180°; выход 55%. Найдено: С 68,67; 68,80; Н 6,31; 6,29%. $C_{18}H_{20}O_5$. Вычислено: С 68,33; Н 6,37%.

При действии на цис-син-полуэфир (IV) эфирного раствора диазометана образуется цис-син-диэфир (I) с т. пл. 117—118° не дающий депрессии с образцом, полученным выше.

Цис-син-цис-полуэфир (VI). Суспензию 8,55 *г* цис-син-полуэфира (III) в 200 *мл* диоксана гидрировали в присутствии 1 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровали, диоксан отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре ацетоном. Получено 7,7 *г* цис-син-цис-полуэфира (VI) с т. пл. 212—214°. Для очистки вещество растворили в 500 *мл* кипящего ацетона и упарили втрое, цис-син-цис-полуэфир (VI) был при этом по-

лучен в виде крупных прозрачных кристалов, плавящихся с разложением при 215—216°; выход 85%. Найдено: С 68,10; 68,01; Н 6,99; 6,97%. $C_{18}H_{22}O_5$. Вычислено: С 67,90; Н 6,97%.

При обработке цис-син-цис-полуэфира (VI) эфирным раствором диазометана с количественным выходом получили цис-син-цис-диэфир с т. пл. 102—103° не дающий депрессии с образцом, описанным в предыдущем сообщении [1].

Цис-син-цис-полуэфир (VII). При гидрировании 1,0 *г* цис-син-полуэфира (IV) в присутствии 0,1 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ в 30 *мл* абсолютного диоксана получено 0, 85 *г* цис-син-цис-полуэфира (VII) с т. пл. 172—176°, который после кристаллизации из метанола плавится при 177—178°; выход 75%. Найдено: С 67,85; 68,00; Н 7,04; 7,01%. $C_{18}H_{22}O_5$. Вычислено: С 67,90; Н 6,97%.

При действии эфирного раствора диазометана цис-син-цис-полуэфир (VII) превращается в описанный выше цис-син-цис-диэфир с т. пл. 102—103°.

γ-Лактон (XI). Смесь 7,97 *г* цис-син-цис-полуэфира (VI), 10 *мл* хлористого оксалила и 75 *мл* абсолютного бензола кипятили до растворения (1 час); бензол и избыток хлористого оксалила отогнали, а маслообразный остаток хлорангидрида (VIII) трижды упарили в вакууме с бензолом. К раствору полученного хлорангидрида в 50 *мл* абсолютного бензола прибавили 5 *мл* н. бутилмеркаптана и 5 *мл* абсолютного пиридина, и в запаянной стеклянной ампуле выдерживали двое суток при комнатной температуре (постепенно выделилось значительное количество хлоргидрата пиридина). Реакционную смесь обработали 40 *мл* воды, органический слой промыли последовательно водой, 1%-ным раствором едкого натра, 1%-ной соляной кислотой, снова водой и высушили сульфатом натрия. После отгонки бензола маслообразный остаток тиоэфира (IX) растворили в смеси равных объемов бензола и петролейного эфира и пропустили через небольшую колонку с окисью алюминия (20×1,5 *см*), вымывая той же смесью растворителей.

Очищенный таким образом, тиоэфир (IX) (8,5 *г*) растворили в 250 *мл* этилового спирта, прибавили суспензию 60 *г* скелетного Ni-катализатора в 50 *мл* спирта, и смесь энергично перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Катализатор отфильтровали, промыли 100 *мл* теплого диоксана, растворители отогнали в вакууме, маслообразный остаток для очистки от примеси полимерных продуктов растворили в 10 *мл* бензола, профильтровали и бензол отогнали. Получено 6,0 оксиэфира (X) в виде стекловидного бесцветного вещества.

Раствор 5,5 *г* оксиэфира (X) в 10 *мл* бензола пропустили через колонку с окисью алюминия (70 *г*). После вымывания бензолом (250 *мл*), отгонки растворителя и промывания кристаллического остатка 15 *мл* метанола выделено 3,05 *г* γ-лактона (XI) с т. пл. 149—155°, который после двукратной кристаллизации из метанола имеет постоянную т. пл. 161—162°. ИК-спектр γ-лактона (XI) содержит характерную для γ-лактонов карбонильную полосу поглощения при 1770 $см^{-1}$ (в хлороформе). Найдено: С 74,74; 74,69; Н 7,54; 7,67%. $C_{17}H_{20}O_3$. Вычислено: С 74,97; Н 7,40%.

Дегидрирование γ-лактона (XI). Смесь 0,8 *г* γ-лактона (XI) и 1,8 *г* мелко растертого селена нагревали 20 час. при 320—330°. Продукт реакции экстрагировали 30 *мл* кипящего бензола, профильтровали и упарили в вакууме. Остаток (0,25 *г*) для очистки растворили в бензоле и пропустили через колонку с окисью алюминия (5 *г*), вымывая бензолом (50 *мл*). Полученный продукт дегидрирования после двукратной кристаллизации из метанола выделен в виде блестящих чешуйчатых кристаллов с т. пл. 131—132°. По литературным данным, 1-метил-7-метоксифенантрен (XII) плавится при 132—133° [6], 135—136° [7], 133,5—134,5°

[8]. Найдено: C 86,34; 86,27; H 6,26%; 6,28%. $C_{16}H_{14}O$. Вычислено: C 86,45; H 6.35%.

С целью деметилирования 60 *мг* 1-метил-7-метоксифенантрена (XII) кипятили (1 час) в токе азота со смесью 12 *мл* уксусной кислоты и 4 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты. Получен 1-метил-7-оксифенантрен, плавящийся после кристаллизации из бензола при 189—190°. По литературным данным 1-метил-7-оксифенантрен имеет т. пл. 190—191° [8]. Ацетат 1-метил-7-оксифенантрена, полученный кипячением (6 час.) описанного выше фенантрола с уксусным ангидридом, после кристаллизации из 80%-ного метанола образует небольшие бесцветные иглы с т. пл. 136—137°. По литературным данным, этот ацетат плавится при 135,5—136° [8].

Действие метилата натрия на цис-син-полуэфир (III). Смесь 2 *г* цис-син-полуэфира (III) и 130 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия в метаноле кипятили в течение 25 час. Метанол отогнали в вакууме досуха, остаток растворили в 170 *мл* воды, профильтровали и для омыления упарили в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в 150 *мл* воды и подкислили соляной кислотой. Кристаллический осадок отделили центрифугированием, промыли водой и высушили. Получено 1,79 *г* вещества с т. пл. 188—191°, которое после двукратной кристаллизации из метанола плавилось при 218—219° и не давало депрессии с цис-син-кислотой (XIII), описанной нами ранее [1]; полученный из нее цис-син-диэфир (I) плавился при 116—118° и также не давал депрессии с заведомым образцом.

Действие металата натрия на цис-син-полуэфир (IV). Смесь 0,35 *г* цис-син-полуэфира (IV) и 30 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия в метаноле кипятили 15 час., а затем обработали, как описано выше. При этом выделено 0,27 *г* транс-анти-кислоты (II) с т. пл. 214—215°, которая после кристаллизации из диоксана плавилась при 221—222° и не давала депрессии с образцом, синтезированным нами ранее [1].

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез и доказано строение изомерных цис-син-полуэфиров (III) и (IV), для которых изучена изомеризация метилатом натрия, позволившая подтвердить конфигурацию описанной ранее транс-анти-кислоты (II).
2. Рассмотрен вопрос о конформации цис-син-7-метокси-1, 2, 3, 9, 10, 10а-гексагидрофенантрен-1, 2-дикарбоновой кислоты и продуктов ее превращений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Л. К. Лысанчук, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1960, 1802.
2. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 63.
3. J. Heer, K. Miescher, Helv. Chim. acta 31, 219, 228 (1948).
4. O. Jeger, J. Norymberski, S. Szpilfogel, V. Prelog, Helv. chim. acta 29, 684 (1946). O. Jeger, Cl. Nisoli, L. Ruzicka, Helv. chim. acta 29, 1183 (1946); R. H. Levin, A. V. McIntosh, Jr, G. B. Spero, D. E. Rayman, E. M. Meinzer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 511 (1948).
5. A. Harris, A. Robertson, W. B. Whalley, J. Chem. Soc. 1958, 1799, 1807; C. Djerassi, W. Rittel, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3228 (1957).
6. J. Heer, K. Miescher, Helv. chim. acta 31, 219 (1948).
7. W. E. Bachmann, J. M. Chemerda, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1468 (1948).
8. W. F. Short, H. Stromberg, A. E. Wiles, J. Chem. Soc. 1936, 319.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ БУТАДИЕН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И СТИРОЛОМ*

В большинстве изученных диеновых синтезов диеновая компонента имеет донорный заместитель — алкил, арил, алкоксил и др. Гораздо менее изучены диены с акцепторными заместителями. Так, структурная направленность диеновых конденсаций бутадиен-1-карбоновой кислоты изучалась лишь на примере ее реакции с акриловой кислотой [1]. Из образовавшейся при этом смеси аддуктов были выделены транс- и цис-изомеры орто-ряда в отношении 10 : 1. Наличие аддукта мета-ориентации в этой работе обнаружить не удалось.

Для конденсаций с бутадиен-1-карбоновой кислотой нами были избраны в качестве диенофилов акриловая кислота и стирол, поскольку наличие в первом из этих соединений акцепторного заместителя, а во втором — донорного позволяло изучить влияние электронного характера заместителей на соотношение структурных изомеров. Проводя конденсацию бутадиен-1-карбоновой и акриловой кислот в условиях, описанных Альдером [1] (150°, 6 час.), мы получили с выходом 86% смесь орто- и мета-аддуктов (I) и (II):

Смесь аддуктов этерифицировалась кипячением в метаноле в присутствии соляной кислоты, и полученные метиловые эфиры дегидрировались над 15%-ным палладием на угле. Омыление продуктов дегидри-

* Данная работа является продолжением исследования закономерностей диенового синтеза, начатого под руководством И. Н. Назарова.

рования раствором едкого натра в метаноле далее смесь фталевых кислот. При разделении последней путем избирательной экстракции горячей водой * были получены фталевая и изофталевая кислоты, соотношения которых (8,8 : 1) отвечает соотношению орто- и мета-изомеров (I) и (II) в исходной смеси аддуктов.

Соотношение пространственных изомеров определялось после гидрирования аддуктов над платиновым катализатором по Адамсу. Кристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия из гидрированной смеси удалось выделить транс-орто-(III) и цис-орто-(IV) изомеры в отношении 8,6 : 1. Кроме того, была получена кислота с т. пл. 145—147°, отвечающая, по-видимому, транс-мета-изомеру (V), количество которой составляет ~3% разделяемой смеси.

Конденсация бутадиен-1-карбоновой кислоты со стиролом была проведена в тех же условиях — нагреванием смеси диена и диенофила при 150° в течение 6 час. При этом с выходом 58% была получена смесь аддуктов (VI) и (VII)

COOH, C_6H_5 + COOH, C_6H_5

COOH + C_6H_5 → COOH, C_6H_5 (VI) + COOH, C_6H_5 (VII)

COOH, C_6H_5 (VIII) + COOH, C_6H_5 (IX)

Этерификацией, дегидрированием над палладием на угле и последующим омылением аддукты (VI) и (VII) были переведены в смесь фенилбензойных кислот. Путем дробной кристаллизации из последней удалось выделить орто- и мета-фенилбензойные кислоты, соотношение которых (5,7 : 1) отвечает сотношению орто- и мета-изомеров (VI) и (VII) в исходной смеси аддуктов. Гидрирование аддуктов над платиновым катализатором, по Адамсу, и дробная кристаллизация продуктов гидрирования позволили выделить транс-орто-(VIII) и цис-орто-(IX) изомеры в отношении 17 : 1. Идентичность аддуктов была доказана пробой смешения с гидрированными аддуктами 1-фенилбутадиена с акриловой кислотой, для которых пространственное строение точно доказано [2]. Пространственных изомеров, отвечающих мета-аддукту (VII), в этом случае выделить не удалось.

С учетом данных, полученных в одной из предыдущих работ [3], нами изучена структурная направленность при всех возможных комбина-

* При 99° в 100 г воды растворяется 18 г фталевой и лишь 0,2 г изофталевой кислоты.

циях фенильного и карбоксильного заместителей в диенофиле и в I-положении диена. Ниже приведены полученные при этом результаты

С точки зрения различных вариантов ионоидного механизма диенового синтеза [4, 5], в случае несовпадающей полярности концов молекул диена и диенофила (А, Г) должен был бы получаться преимущественно орто-изомер, а в случае совпадающей полярности (Б,В) — преимущественно мета-изомер. Однако нами показано, что во всех этих случаях в получаемой смеси аддуктов преобладает орто-изомер. Это исключает возможность определяющей роли полярности молекул в структурной направленности диенового синтеза и противоречит ионоидному механизму этой реакции.

Вместе с тем природа заместителей определенным образом влияет на соотношение структурных изомеров. Так, при донорном заместителе в диене и акцепторном в диенофиле (А) доля мета-изомера в смеси аддуктов составляет всего 2—3%. В случае совпадающей полярности (Б и В) количество мета-изомера увеличивается до 10—11%. Наконец при акцепторном заместителе в диене и донорном — в диенофиле (1) структурная направленность еще более ослабевает и количество мета-изомера составляет уже 15%. Таким образом, структурная направленность несколько ослабевает при введении акцепторного заместителя в диен или донорного — в диенофил и, наоборот, становится более резкой при наличии в диене донорного, а в диенофиле — акцепторного заместителей. Интересно отметить, что аналогичное явление имеет место и в кинетике диенового синтеза — реакция ускоряется при введении донорных заместителей в диен или акцепторных — в диенофил [6—8]. Не исключена возможность, что это обусловлено различной ролью диена и диенофила в реакции диенового синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутадиен-1-карбоновая кислота (т. пл. 68—70°) была синтезирована по методике Колера и Бутлера [9]. Акриловая кислота (т. кип. 141—142°) и стирол (т. кип. 145—146°) представляли собой перегнанные технические продукты. Для хроматографического разделения продуктов применялась продажная «окись алюминия для хроматографии», имевшая активность, по Брокману [10], не ниже 2-й степени.

Конденсация бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой. Смесь 25 *г* бутадиен-1-карбоновой кислоты, 25 *г* акриловой кислоты и 0,1 *г* гидрохинона нагревалась в колбе с обратным холодильником при 150° в течение 6 час. После разгонки в вакууме получено 37,2 *г* (выход 86%) смеси аддуктов (I) и (II) с т. кип. 170—175° при (35 *мм*). Смесь частично закристаллизовалась. Найдено: С 56,17; 56,29; Н 5,87; 5,90%. $C_8H_{10}O_4$. Вычислено: С 56,46; Н 5,92%.

15 *г* смеси аддуктов этерифицировались кипячением со 100 *мл* метанола в течение 12 час. с добавкой 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Продукты реакции нейтрализовались содой, метанол отгонялся и остаток разгонялся в вакууме. Получено 16,1 *г* (выход 92%) смеси метиловых эфиров с т. кип. 181—186° (17 *мм*).

16,1 *г* метиловых эфиров дегидрировались многократным пропусканием над 15%-ным палладием на угле при 340—360°. Получено 13,2 *г* (выход 84%) продуктов дегидрирования (n_D^{18}1,5140), омыление которых избытком 10%-ного раствора едкого натра в метаноле дало 10,2 *г* (выход 91%) смеси фталевых кислот. При разделении последней путем избирательной экстракции горячей водой было выделено 7,9 *г* фталевой кислоты с т. пл. 190—191° и 0,9 *г* изофталевой кислоты, диметиловый эфир которой имел т. пл. 64—65°. Оба вещества не дали депрессии с заведомыми образцами. Отношение орто- и мета-изомеров равно 8,8 : 1.

10,5 *г* смеси аддуктов гидрировались в растворе 50 *мл* этанола с 0,1 *г* платины (из двуокиси платины). За 4,5 часа поглотилось 1520 *мл* водорода (теоретически 1500 *мл* при 750 *мм* и 20°). Катализатор отделялся фильтрованием; от фильтрата в слабом вакууме отгонялся этанол. Получено 9,9 *г* (выход 95%) смеси продуктов гидрирования.

Полученные кислоты разделялись кристаллизацией из смеси эфир — гексан. Жидкий остаток хроматографировался на окиси алюминия (20 *мл* адсорбента на 1 *г* смеси; вымывание 0,5—2%-ной соляной кислотой); кристаллические продукты хроматографирования вновь подвергались дробной кристаллизации. Из 5,6 *г* продуктов гидрирования этим методом было получено 4,3 *г* транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (III) с т. пл. 215—217° и 0,5 *г* цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (IV) с т. пл. 187—189°; обе кислоты не дали депрессии при пробе смешения с заведомыми образцами. Было выделено также 0,15 *г* кислоты с т. пл. 145—147°, константы которой отвечают транс-циклогексан-1,3-дикарбоновой кислоте (литературные данные [11]: т. пл. 148°). Отношение транс-орто- и цис-орто-изомеров (III) и (IV) составляет 8,6 : 1.

Конденсация бутадиен-1-карбоновой кислоты со стиролом. 20 *г* бутадиен-1-карбоновой кислоты, 40 *г* стирола и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в колбе с обратным холодильником при 150° в течение 6 час. После разгонки продуктов реакции в вакууме получено 24 *г* (выход 58%) частично закристаллизовавшейся смеси аддуктов (VI) и (VII) с т. кип. 220—225° (25 *мм*). Найдено: С 76,99; 77,15; Н 6,88; 6,92%. $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено: С 77,20; Н 6,98%.

17 *г* смеси кислот этерифицировались кипячением в течение 10 час. со 100 *мл* метанола с добавкой 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. После нейтрализации содой, отгонки метанола и перегонки остатка в вакууме получено 16,8 *г* (выход 92%) метиловых эфиров с т. кип. 162—164° (15 *мм*). Дегидрирование последних над 15%-ным палладием на угле при 340—360° дало 14,5 *г* (выход 88%) смеси продуктов дегидрирования с n_D^{15} 1,5706. Омылением 14 *г* этой смеси при помощи избытка 10%-ного раствора едкого натра в метаноле было получено 10,6 *г* (выход 81%) смеси фенилбензойных кислот; из нейтральной фракции выделено 0,3 *г* дифенила с т. пл. 68—69°, который не дал депрессии с заведомым образцом.

5,4 *г* смеси кислот разделялись кристаллизацией из ацетона и смеси эфира с гексаном; при этом было получено 4 *г* ортофенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112° и 0,7 *г* метафенилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°; обе кислоты не дали депрессии при пробе смешения с заведомыми образцами. Отношение орто- и мета-изомеров равно 5,7 : 1.

13 *г* смеси аддуктов гидрировались в растворе 75 *мл* этанола с 0,1 *г* платины (из двуокиси платины). За 4 часа поглотилось 1530 *мл* водорода (теоретически 1510 *мл* при 747 мм и 23°). Катализатор был от-

фильтрован, и от фильтрата в слабом вакууме (~20 *мл*) отогнан этанол. Получено 12,7 *г* (выход 98%) смеси продуктов гидрирования. Кристаллизацией из ацетона и смеси гексана с эфиром из продуктов гидрирования выделено 10,3 *г* транс-2-фенилциклогексан-1-карбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 105—106° и 0,6 *г* цис-2-фенилциклогексан-1-карбоновой кислоты (IX) с т. пл. 75—76°. Обе кислоты не дали депрессии при пробе смешения с образцами, полученными гидрированием соответствующих аддуктов 1-фенилбутадиена с акриловой кислотой. Отношение орто-транс- и орто-цис-изомеров (VIII) и (IX) составляет 17:1.

Гидрирование аддуктов 1-фенилбутадиена с акриловой кислотой [3]. 1 *г* транс-2-фенил-Δ^3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (т. пл. 104—104,5°) гидрировался в растворе 20 *мл* этанола с 0,05 *г* платины (из двуокиси платины). За 3 часа поглотилось 131 *мл* водорода (теоретически 126 *мл* при 21° и 765 *мм*). Катализатор отделен фильтрованием, этанол отогнан в слабом вакууме. Получено 0,95 *г* (выход 96%) транс-2-фенил-циклогексан-1-карбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 105,5—106°.

Из 1 *г* цис-2-фенил-Δ^3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (т. пл. 119—120°) при гидрировании в тех же условиях было получено 0,97 *г* (выход 98%) цис-2-фенилциклогексан-1-карбоновой кислоты (IX) с т. пл. 75—76°.

ВЫВОДЫ

1. Проведены конденсации бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой и стиролом; из продуктов реакции выделены структурные изомеры и определено их соотношение. В обоих случаях резко преобладают аддукты орто-ориентации, а в их составе — транс-изомеры.
2. Создаваемая введением заместителей полярность молекул диена и диенофила не является определяющим фактором в структурной направленности диенового синтеза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 564, 79 (1949).
2. G. A. Ropp, E. C. Coyner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1832 (1949).
3. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1270.
4. B. J. F. Hudson, R. Robinson, J. Chem. Soc. 1941, 715.
5. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 64, 3059 (1942).
6. E. J. De Witt, C. T. Lester, G. A. Ropp, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2101 (1956).
7. J. Benghiat, E. J. Becker, J. Organ. Chem. 23, 885 (1958).
8. J. J. Dudkowski, E. J. Becker, J. Organ. Chem. 17, 201 (1952).
9. E. P. Kohler, F. R. Butler, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1036 (1926).
10. H. Brockmann, H. Schodder, Ber. 74, 73 (1941).
11. W. Goodwin, W. H. Perkln, J. Amer. Chem. Soc. 87, 841 (1905).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ 2-МЕТОКСИБУТАДИЕНА И ХЛОРОПРЕНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ*

Соотношение структурных изомеров при диеновых конденсациях несимметрично замещенных диенов с несимметричными диенофилами зависит от природы заместителей в обоих аддендах. В данной статье эта зависимость исследована на примере конденсации 2-метоксибутадиена и хлоропрена с акриловой кислотой и стиролом.

Конденсации 2-алкоксибутадиенов с различными несимметричными диенофилами широко представлены в литературе. Наличие аддуктов пара-ориентации было доказано при конденсациях с акролеином [1, 2], винил-[3, 4] и этинилкетонами [5], эфирами и нитрилами акриловой и метакриловой кислот [6, 7], эфиром тетроловой кислоты [8], а также эфиром мезаконовой кислоты [9] и ангидридом цитраконовой кислоты [9]. Однако выделить второй структурный изомер — мета-аддукт — удалось лишь в одном случае — при конденсации 2-метоксибутадиена с 1-метил-Δ′-циклогексеноном при 260—270°. В этих условиях отношение пара- и мета-изомеров составляло приблизительно 6 : 1 [10].

Мы проводили диеновые конденсации нагреванием смеси диена и диенофила, смешанных с бензолом, в стальных ампулах в присутствии 0,1—0,2% гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Нагревание 2-метоксибутадиена с акриловой кислотой при 150° в течение 10 час. привело с выходом 72% к смеси аддуктов (I) и (II):

CH_3O … + COOH → CH_3O … COOH (I) → O … COOH; CH_3O … COOH (II) → O … COOH

При гидролизе аддуктов при помощи 3%-ной соляной кислоты была получена смесь циклогексанонкарбоновых кислот. Разделение последней удалось осуществить путем кристаллизации и хроматографирования на окиси алюминия. При этом были получены 4- и 3-циклогексанонкарбоновые кислоты в отношении 8 : 1, что отвечает соотношению пара-(I)- и мета-(II)-изомеров в исходной смеси аддуктов.

Конденсация 2-метоксибутадиена со стиролом, проведенная в тех же условиях, дала с выходом 59% смесь аддуктов (III) и (IV):

* Данная работа является продолжением исследований, начатых под руководством И. Н. Назарова.

(III)

(IV)

Гидролиз аддуктов 3%-ной соляной кислотой привел к смеси фенилциклогексанонов. Хроматографированием этой смеси на окиси алюминия были выделены твердый 4-фенилциклогексанон и жидкий 3-фенилциклогексанон. Соотношение их (12 : 1) соответствует относительному содержанию пара-(III) и мета-(IV) изомеров в полученной смеси аддуктов.

Реакции хлоропрена с несимметричными диенофилами, как считалось до настоящего времени, протекают строго избирательно с образованием аддуктов только пара-ориентации. Структура пара-аддуктов была доказана при конденсации хлоропрена с акриловой кислотой и ее производными [7, 11, 12], акролеином [13], винил- и этинилкетонами [4, 13], а также нитрилом пропиоловой кислоты [14].

Реакция хлоропрена с акриловой кислотой, проведенная нагреванием компонентов при 150° в течение 5 час., с выходом 83% дала смесь аддуктов (V) и (VI):

(V)

(VI)

Гидролиз соединений, содержащих хлор при двойной связи, требует гораздо более жестких условий, чем аналогичная реакция с соединениями, имеющими при двойной связи метоксильную группу. Смесь аддуктов (V) и (VI) удалось гидролизовать лишь концентрированной серной кислотой при 0°. Полученные при этом циклогексанонкарбоновые кислоты, аналогично конденсации с 2-метоксибутадиеном, разделялись кристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия. Определенное таким образом соотношение 4- и 3-циклогексанонкарбоновых кислот составляет 9,3 : 1.

Конденсация хлоропрена со стиролом при 150° в течение 12 час. дала смесь аддуктов (VII) и (VIII) с выходом 20%

(VII)

(VIII)

Аналогично предыдущему случаю, гидролиз аддуктов был проведен при помощи концентрированной серной кислоты при 0°, причем была получена смесь фенилциклогексанонов. При хроматографировании последней на окиси алюминия были выделены отвечающий (VII) 4-фенилциклогексанон и отвечающий (VIII) 3-фенилциклогексанон в соотношении 14,4 : 1.

Таким образом, нами показано, что при всех исследованных конденсациях 2-метоксибутадиена и хлоропрена образуется смесь обоих возможных структурных изомеров, в которой резко преобладает аддукт пара-ориентации. Количество мета-изомера в смеси аддуктов для исследованных реакций существенно не меняется. Однако структурная направленность является несколько более резкой для хлоропрена по сравнению с 2-метоксибутадиеном и для стирола — по сравнению с акриловой кислотой. Такое отсутствие существенного различия в соотношении структурных изомеров для диенов и диенофилов с различными типами заместителей можно считать аргументом в пользу гомолитического механизма реакции диенового синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метоксибутадиен (т. кип. 75—76°; n_D^{20}1,4435) был получен согласно [10] пиролизом 1,1,3-триметоксибутана над бисульфатом калия. Хлоропрен (т. кип. 59—60°; n_D^{15}1,4600), акриловая кислота (т. кип. 140—141°; n_D^{17}1,4231) и стирол (т. кип. 145—146°; n_D^{20}1,5425) представляли собой перегнанные технические продукты. Для хроматографического разделения продуктов применялась продажная «окись алюминия для хроматографии», имевшая активность, по Брокману [15], не ниже 2-й степени. Диеновые конденсации проводились в стальной ампуле емкостью 150 *мл*.

Конденсация 2-метоксибутадиена с акриловой кислотой. Смесь 12 *г* 2-метоксибутадиена, 14 *г* акриловой кислоты, 0,1 *г* гидрохинона и 50 *мл* бензола нагревалась при 150° в течение 10 час. После разгонки в вакууме получено 16 *г* (выход 72%) смеси аддуктов (I) и (II) с т. кип. 151—155° (12 *мм*); n_D^{20}1,4722. Найдено: С 61,34; 61,47; Н 7,74; 7,68%. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено: С 61,52; Н 7,75%.

6,2 *г* смеси аддуктов (I) и (II) перемешивались с 30 *мл* 3%-ной соляной кислоты в течение 1 часа при комнатной температуре. Продукты реакции экстрагировались эфиром в перкаляторе, в течение 10 час. эфирный экстракт сушился хлористым кальцием и эфир отгонялся. Получено 5,5 *г* (выход 97%) смеси циклогексанонкарбоновых кислот. Полученные кислоты разделялись путем дробной кристаллизации из смеси гексана с эфиром. Жидкий остаток хроматографировался на окиси алюминия (20 *мл* адсорбента на 1 *г* смеси; вымывание 0,5—2-%-ной соляной кислотой) после чего кристаллические продукты хроматографирования вновь подвергались дробной кристаллизации. Таким путем из 3,2 *г* кислот было получено 2,4 *г* 4-циклогексанонкарбоновой кислоты с т. пл. 66—67°, семикарбазон которой имел т. пл. 194—196° (литературные данные [16]: т. пл. 67—68°, семикарбазон, т. пл. 194°). Было выделено также 0,3 *г* 3-циклогексанонкарбоновой кислоты (отвечающей мета-изомеру) с т. пл. 73—75°, семикарбазон которой имел т. пл. 182—183° (литературные данные [17]: т. пл. 75—76°, семикарбазон, т. пл. 182—183°). Соотношение пара- и мета-изомеров равно 8 : 1.

Конденсация 2-метоксибутадиена со стиролом. Смесь 19 *г* 2-метоксибутадиена, 25 *г* стирола, 0,1 *г* гидрохинона и 50 *мл* бензола нагревалась при 150° в течение 10 час. После разгонки в вакууме получено 25 *г* (выход 59%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 140—145° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5170. Найдено: С 82,70; 82,81; Н 8,52; 8,57%. $C_{13}H_{16}O$. Вычислено: С 82,93: Н 8,57%.

22,3 *г* смеси аддуктов (III) и (IV) перемешивались с 85 *мл* 3%-ной соляной кислоты при комнатной температуре в течение 3 час. Продукты реакции экстрагировались эфиром (3·200 *мл*), и эфирная вытяжка сушилась над прокаленным хлористым кальцием. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 18 *г* (выход 88%) смеси фенилциклогексанонов с т. кип. 150—155° (11 *мм*).

5,3 *г* смеси кетонов хроматографировались на 250 *мл* окиси алюминия (вымывание гексан — бензол). Получено 4,2 *г* 4-фенилциклогексанона (отвечающего пара-изомеру) с т. пл. 78—79°, 2,4-динитрофенилгидразон которого имел т. пл. 194—195° (литературные данные [18]: т. пл. 76—78°). Было выделено также 0,35 *г* жидкого 3-фенилциклогексанона (отвечающего мета-изомеру), 2,4-динитрофенилгидразон которого с т. пл. 181—183° не дал депрессии с заведомым образцом (полученным согласно [19]). Соотношение пара- и мета-изомеров равно 12 : 1.

Конденсация хлоропрена с акриловой кислотой. Смесь 22 *г* хлоропрена, 20 *г* акриловой кислоты, 0,1 *г* гидрохинона и 60 *мл* бензола нагревалась при 150° в течение 5 час. Бензол отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме. Получено 33,4 *г* (выход 83%) смеси аддуктов (V) и (VI) с т. кип. 162—165° (17 *мм*). Аддукты полностью закристаллизовались. Найдено: С 52,30; 52,24; Н 5,57; 5,61%. C_7H_9Cl. Вычислено: С 52,33; Н 5,66%.

30,5 *г* смеси аддуктов (V) и (VI) по частям вносились в колбу с 80 *мл* концентрированной серной кисолтой при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании. Немедленно начиналось бурное выделение хлористого водорода. После окончания добавления (20 мин.) смесь перемешивалась еще 2 часа при охлаждении, затем оставлялась на ночь при комнатной температуре. На следующий день смесь выливалась в 200 *г* льда, и к полученному раствору добалялось 125 *г* соды. Выделившиеся кислоты экстрагировались эфиром в перкаляторе в течение 10 час., и эфирный экстракт сушился над прокаленным хлористым кальцием. Отгонка эфира и перегонка остатка в вакууме дали 22,2 *г* (выход 82%) смеси циклогексанонкарбоновых кислот с т. кип. 200—205° при (25 *мм*). Путем кристаллизации из смеси гексана с эфиром и хроматографирования на окиси алюминия (аналогично описанному для конденсации 2-метоксибутадиена с акриловой кислотой) из смеси кетокислот было выделено 17,7 *г* 4-циклогексанонкарбоновой кислоты с т. пл. 66—67°, семикарбазон которой имел т. пл. 194—196°. Было получено также 1,9 *г* 3-циклогексанонкарбоновой кислоты (отвечающей мета-изомеру) с т. пл. 182—183°. Соотношение пара- и мета-изомеров равно 9,3 : 1.

Конденсация хлоропрена со стиролом. Смесь 22 *г* хлоропрена, 30 *г* стирола, 0,1 *г* гидрохинона и 60 *мл* бензола нагревалась при 150° в течение 12 час. При вакуумной разгонке получено 9,7 *г* (выход 20%) смеси аддуктов (VII) и (VIII) в виде быстро темнеющей на воздухе жидкости с т. кип. 130—134° (8 *мм*) n_D^{16} 1,5560. Аналитической пробы аддуктов получить не удалось.

7 *г* смеси аддуктов (VII) и (VIII) добавлялись в течение 2 мин. при интенсивном перемешивании и охлаждении смесью лед — соль к 15 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь перемешивалась при том же охлаждении еще 2 часа, затем выливалась в 100 *г* толченого льда. Для частичной нейтрализации в смесь добавлялось 30 *г* соды, после чего продукты реакции экстрагировались эфиром (5·100 *мл*), и эфирный экстракт сушился хлористым кальцием. При отгонке эфира и перегонке остатка в вакууме было получено 4,2 *г* (выход 67%) смеси фенилциклогексанонов с т. кип. 157—161° (15 *мм*).

При хроматографировании 4,3 *г* смеси кетонов на 200 *мл* окиси алюминия (вымывание гексаном и бензолом) было получено 3,60 *г* 4-фенилциклогексанона, отвечающего пара-изомеру, с т. пл. 78—79°

2,4-динитрофенилгидразон которого имел т. пл. 194—195°. Было выделено также 0,25 *г* жидкого 3-фенилциклогексанона (отвечающего мета-изомеру), 2,4-динитрофенилгидразон которого с т. пл. 181—183° не дал депрессии с заведомым образцом. Соотношение пара- и мета-изомеров равно 14,4 : 1.

ВЫВОДЫ

1. Проведены диеновые конденсации 2-метоксибутадиена и хлоропрена с акриловой кислотой и стиролом; во всех случаях из смеси аддуктов выделены как пара-, так и мета-изомеры и определено их соотношение.

2. Судя по соотношению структурных изомеров, метоксигруппа в 2-положении диена имеет меньшую направляющую способность, чем хлор. Карбоксильный заместитель в диенофиле является менее сильным ориентантом, чем фенильный.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fiesselmann, Ber. 75, 881 (1942).
2. А. А. Петров, Ж. общ. химии 11, 661 (1941).
3. А. А. Петров, Ж. общ. химии 17, 538 (1947).
4. И. Н. Назаров и М. В. Куварзина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 599.
5. E. A. Braude, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, J. Chem. Soc. 1949, 607.
6. А. А. Петров и М. Г. Владимирова, Ж. общ. химии 17, 1543 (1957).
7. J. Gillois-Doucet, Ann. Chim. 10, 497 (1955).
8. M. S. Newman, H. A. Lloyd, J. Organ. Chem. 17, 576 (1952).
9. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1462.
10. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 78.
11. J. S Meek, W. B. Trapp, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2686 (1952).
12. А. А. Петров и Н. П. Сопов, Ж. общ. химии 17, 2228 (1947).
13. А. А. Петров и Н. П. Сопов, Ж. общ. химии 17, 1295 (1947).
14. S. Murahashi, B. Ruitani, V. Shuto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 78, 324 (1957).
15. H. Brockmann, H. Schodder, Ber. 74, 73 (1941).
16. W. K. Perkin, J. Chem. Soc. 1903, 85, 424.
17. W. K. Perkin, G. Tattersall, J. Chem. Soc. 1907, 91, 480.
18. E. D. Bergmann, J. Szmuszkowicz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3226 (1953).
19. G. F Woods, J. W. Tucker, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2174 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

*Е. М. ЧЕРКАСОВА и Г. С. ЕРКОМАИШВИЛИ**

СИНТЕЗ 1-АРИЛ-4-ДИМЕТИЛАМИНОБУТАН-1-ОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Согласно литературным данным, физиологические свойства аналогов новокаина и некоторых других родственных соединений зависят от длины метиленовой цепочки аминоспирта. Так, по Барнетту и др. [1], увеличение числа CH_2-групп с двух до пяти (от новокаина до *p*-аминобензоата диэтиламинопентан-1-ола) ведет к усилению местноанестезирующих и вместе с тем токсических свойств. Другие авторы [2] показали у трехметиленовой пропанольной цепи наибольшую активность и не обнаружили сколько-нибудь значительного возрастания последней при удлинении цепочки до шести атомов углерода.

Недавно [3] было отмечено существенное увеличение анестезирующего действия у аналогов других, близких к новокаину по структуре соединений при переходе от двух- к трехметиленовой цепи.

Занимаясь последние годы исследованием в ряду сложных эфиров аминопропанолов (I) [4], мы также попытались выяснить, как отразится на физиологических свойствах интересовавших нас соединений изменение длины метиленовой цепочки в аминоспирте. С этой целью нами был ранее синтезирован ряд сложных эфиров 1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-олов (II) [5]. Синтезу же 1-арил-4-диметиламинобутан-1-олов (III) и некоторых их сложных эфиров, мало освещенных в литературе, посвящено настоящее сообщение.

$$C_6H_5(R)C(OCOR')-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \quad (I)$$

$$C_6H_5(R)C(OCOR')-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \quad (II)$$

$$Ar(R)C(OCOR')-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \quad (III)$$

Необходимые аминобутанолы были получены в результате четырехстадийного синтеза, изображенного схемой

$$CH_2{=}CH-CH_2OH \xrightarrow{HN(CH_3)_2} (CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{Mg} [(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-MgCl] \xrightarrow{ArCOR} Ar(R)C(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$$

Наименее изученной реакцией в указанной схеме была реакция взаимодействия галоидалкиламина с металлическим магнием по Марксеру [6].

* Работа начата при жизни И. Н. Назарова.

Данный метод нами был несколько видоизменен, а именно — мы четко разделили процесс приготовления реактива Гриньяра и реакцию последнего с карбонильным соединением, в то вермя как Марксер почти совмещает обе стадии вместе, что затрудняет и без того трудно протекающую реакцию галоидалкиламина с металлическим магнием. Кроме того, мы заметили, что употребляемый в качестве активатора бромистый этил следует вводить только до прибавления галоидалкиламина. В противном случае бромистый этил связывается галоидалкиламином, образуя четвертичную соль. Полученный реактив Гриньяра представляет полутвердую, не растворимую в эфире массу, что естественно затрудняет реакцию с карбонильным соединением. Некоторое количество сухого бензола, которое можно добавлять до введения карбонильного соединения или вместе с последним, разжижает полутвердый реактив Гриньяра и облегчает перемешивание двух реагирующих компонентов; что касается видоизменений, предложенных Бреслоу с сотрудниками [7] (пропускание сухого азота и применение в качестве активатора сплава магния с медью), то, по нашему мнению, это лишь усложняет технику ведения реакции и не дает какого-либо преимущества. Полученный по описанной выше реакции ряд аминобутанолов (IV) представлен в табл. 1, а в качестве типичного примера приведено получение 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола (IV) ($R=H$, $Ar=C_6H_5$)

$$Ar(R)C(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \quad (IV)$$

где $Ar=C_6H_5$, *п*-$CH_3OC_6H_4$

$R=H, CH_3, C_2H_5$

Мы пытались получить сложные эфиры этих аминобутанолов, используя ацилирование хлорангидридами кислот основания аминоспирта в сухом бензоле. В таких условиях мы получили сложные эфиры лишь вторичного аминоспирта 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола. Что касается других аминоспиртов этого ряда, то, несмотря на применение различных методов ацилирования, нам не удалось получить их сложных эфиров. Весьма необычным является получение с небольшим выходом лишь бензоата 1-метил-4-диметиламинобутан-1-ола, в то время как другие эфиры этого спирта получить не удалось. Что касается другого вторичного аминобутанола (V)

$$\text{п-}CH_3OC_6H_4-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \quad (V)$$

то затруднения в этерификации возможно вызваны наличием метоксигруппы в пара-положении. Аналогичные затруднения, вызванные параметоксигруппой, были отмечены нами в предыдущей работе [8].

Далее, с целью рассмотрения изменений в фармакологическом действии веществ при переводе третичного азота в четвертичный [9] в некоторых случаях получены так называемые «пары»: хлоргидраты и метилсульфометилаты. Синтезированные хлоргидраты сложных эфиров (III) представлены в табл. 2, а в качестве типичного примера приведе-

Таблица 1

$$\begin{array}{l} Ar \\ R \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{l} OH \\ CH_2—CH_2—CH_2—N\,(CH_3)_2 \end{array}$$

		R=H Ar=C_6H_5	R=CH_3 Ar=C_6H_5	R=C_2H_5 Ar=C_6H_5*	R=H Ar=*n*-$CH_3OC_6H_4$	R=CH_3 Ar=*n*-$CH_3OC_6H_4$	R=C_2H_5 Ar=*n*-$CH_3OC_6H_4$
Брутто-формула		$C_{12}H_{19}ON$	$C_{13}H_{21}ON$	$C_{14}H_{23}ON$	$C_{13}H_{21}O_2N$	$C_{14}H_{23}O_2N$	$C_{15}H_{25}O_2N$
Выход %		71,7	55,5	73,9	64,9	33,4	39,6
Т. кип. °C (1 *мм*)		101—103	92—93	102—104	135—136	123—125	123—124
Т. пл. °C		49—50	—	44—46	—	—	40—42
n_D^{20}		1,5196	1,5140	—	1,5247	1,5233	1,5166
d_4^{20}		—	0,9728	—	1,0301	1,0192	—
Найдено	*MR*	—	64,10	—	66,31	71,01	—
	%C	—	75,10 75,02	—	69,78 69,71	70,62 70,61	72,19 72,24
	%H	—	10,23 10,15	—	9,40 9,37	9,62 9,59	10,16 9,96
	%N	7,39 7,22	6,98 6,92	6,53 6,45	6,39 6,29	6,19 6,12	5,64 5,93
Вычислено	*MR*	—	64,10	—	65,74	70,36	—
	%C	—	75,31	—	69,92	70,84	71,69
	%H	—	10,21	—	9,48	9,77	10,02
	%N	7,25	6,76	6,33	6,27	5,90	5,57
Содержание активного водорода по Церевитинову—Чугаеву		1,04	0,90	—	0,99	1,03	0,98
Хлоргидраты	Брутто-формула	$C_{12}H_{20}ONCl$	$C_{13}H_{22}ONCl$	$C_{14}H_{24}ONCl$	$C_{13}H_{22}O_2NCl$	$C_{14}H_{24}O_2NCl$	$C_{15}H_{26}O_2NCl$
	Т. пл. °C	75,5—78	141—143,5	176—177,5	161,5—162	173,5—174,5	160—161
	Найдено % N	—	5,65 5,76	5,43 5,47	5,38 5,10	4,81 5,11	4,84 4,88
	Вычислено % N	—	5,75	5,43	5,39	5,12	4,87

* Метилсульфометилат: т. пл. 114,5—115,5°C. Найдено: N 4,32; 4,09%. $C_{16}H_{29}O_5SN$. Вычислено: N 4,03%.

но получение хлоргидрата бензоата 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола (III) ($R=H$, $Ar=C_6H_5$, $R'=C_6H_5$). Некоторые из синтезированных соединений проходят фармакологические испытания в лаборатории проф. М. Я. Михельсона Института эволюционной физиологии АН СССР

Таблица 2

$$\begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix} > C < \begin{matrix} OCOR' \\ CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Хлоргидраты сложных эфиров	Брутто-формула	Выход %	Т. пл. °C	Найдено N %	Вычислено N %
$R=H$, $Ar=C_6H_5$ *, $R'=C_2H_5$	$C_{15}H_{24}O_2NCl$	77,9	112—113	5,28 4,98	4,90
$R=H$, $Ar=C_6H_5$ **, $R'=C_6H_5$	$C_{19}H_{24}O_2NCl$	52,2	136—138	3,99 3,90	4,19
$R=H$, $Ar=C_6H_5$, $R'=CH_2OC_6H_5$	$C_{20}H_{26}O_3NCl$	74,4	139—141	3,84 3,91	3,85
$R=H$, $Ar=C_6H_5$, $R'=CH_2CH_2OC_6H_5$	$C_{21}H_{28}O_3NCl$	65,2	91—92	3,70 3,69	3,71
$R=H$, $Ar=C_6H_5$, $R'=CH_2SC_6H_5$	$C_{20}H_{26}O_2SNCl$	59,9	106—108	3,70 3,41	3,69
$R=CH_3$, $Ar=C_6H_5$, $R'=C_6H_5$	$C_{20}H_{26}O_2NCl$	3,4	155—156,5	3,88 4,06	4,03

* Метилсульфометилат: т. пл. 140—141,5°. Найдено: N 3,94; 3,99%. $C_{17}H_{29}O_6SN$. Вычислено: N 3,73%.

** Найдено: Cl 10,77%; вычислено Cl 10,62%.

и на кафедре фармакологии 1 ЛМИ. Результаты испытаний будут опубликованы отдельно.

Кроме того, хлоргидрат 1-метил-1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола был испытан * в резиновых смесях на основе натурального каучука. Данное соединение оказалось вторичным ускорителем вулканизации каучука; оно активирует меркаптобензотиазол (каптакс) и в сочетании с последним позволяет получать резины достаточной прочности и эластичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный γ-хлорпропилдиметиламин был получен из γ-диметиламинопропанола, в свою очередь полученного из аллилового спирта и сжиженного диметиламина в автоклаве в присутствии сухой натриевой щелочи [10].

1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ол [6] (IV) ($R=H$, $Ar=C_6H_5$). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, внесено 5,2 *г* (0,214 *г*-атома) порошкообразного металлического магния, кристаллик йода и 30 *мл* абсолютного эфира. К смеси, нагретой до 30°, прибавлен 1 *мл* бромистого этила, а по окончании реакции магния с галогенидом, при слабом кипении массы, постепенно, в течение 30 мин. прикапывали 24,6 *г* (0,202 *М*) γ-хлорпропилдиметиламина [свежеперегнанного при 79—80° (145 *мм*)] в 25 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь нагревалась при кипении до

* В Научно-исследовательском институте химической промышленности.

исчезновения основного количества магния, после чего загустевшая масса разжижена 50 *мл* сухого бензола и охлаждена до комнатной температуры. При энергичном перемешивании было постепенно добавлено 22,1 *г* (0,208 *М*) бензальдегида в 50 *мл* сухого бензола.

Реакционная масса перемешивалась на холоду в течение одного часа, а на следующий день при 45—47° еще 1,5 часа, после чего разложена при охлаждении водным раствором хлористого аммония и подкислена соляной кислотой (1 : 1) до кислой реакции по конго. Нейтральные продукты экстрагированы несколько раз эфиром, водный слой подщелочен раствором аммиака, затем щелочью, а выделившееся основание многократно экстрагировано эфиром. Эфирные вытяжки основных продуктов высушены сульфатом натрия, эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 28,0 *г* (71,7%) 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола с т. кип. 101—103° (1 *мм*): n_D^{20} 1,5196. При стоянии жидкость закристаллизовалась; т. пл. 49—50°. Найдено: N 7,39; 7,22%. $C_{12}H_{19}ON$. Вычислено: N 7,25%.

Содержание активного водорода по Церевитинову — Чугаеву 1,04. Хлоргидрат плавился при 75,5—78° (из смеси ацетона и безводного спирта); сильно гигроскопичен.

Хлоргидрат бензоата 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола (III) (R=H, Ar=C_6H_5, R′=C_6H_5). К раствору 1,00 *г* (0,00517 *М*) 1-фенил 4-диметиламинобутан-1-ола в 5 *мл* сухого бензола постепенно прикапывали раствор 2,07 *г* (0,0147 *М*) хлористого бензоила (свежеперегнанного при 195—197°) в 7 *мл* сухого бензола. На следующий день к реакционой массе добавлено избыточное количество абсолютного эфира; выпавший осадок отфильтрован, промыт абсолютным эфиром и несколько раз перекристаллизован из ацетона. Получено 0,90 *г* (52,2%) хлоргидрата бензоата 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-ола с т. пл. 136—138°. Найдено: N 3,99; 3,90; Cl 10,77%. $C_{19}H_{24}O_2NCl$. Вычислено: N 4,19; Cl 10,62%.

ВЫВОДЫ

1. С целью сравнительного фармакологического исследования проведен синтез новых вторичных и третичных жирноароматических аминобутанолов и некоторых их сложных эфиров. Получены также их хлоргидраты и метилсульфометилаты.

2. Отмечены значительные препятствия в осуществлении реакции этерификации для третичных аминобутанолов, в противоположность вторичному 1-фенил-4-диметиламинобутан-1-олу, который этерифицировался нормальным образом.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Burnett, R. L. Jenkins, C. H. Peet, E. E. Dreger, Roger Adams, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2248 (1937); М. Г. Картвелишвили, Фармакол. и токсикология **8**, № 3, 32 (1945).
2. S. M. McElvain a. Thomas P. Carney, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2592 (1946).
3. R. O. Clinton, S. C. Laskowski, U. J. Salvador, Patricia M. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2290 (1957).
4. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии 25, 1536 (1955); **25**, 1935 (1955); **25**, 2120 (1955).
5. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, Г. С. Еркомаишвили, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1605.
6. A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209 E (1941). K. Miesher, A. Marxer, пат. США 2411664, 11.26.1946.
7. D. S. Breslow, H. G. Walker, R. S. Yost, Ch. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1472 (1945).
8. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 251.
9. Физиологическая роль ацетилхолина и изыскания новых лекарственных веществ. Ленинград, 1957, 429.
10. L. P. Kyrides, F. C. Meyer, F. B. Zienty, J. Harvey, L. W. Bannister, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 747 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

М. Г. ЛИНЬКОВА, Н. Д. ПАТРИНА и И. Л. КНУНЯНЦ

СВОЙСТВА α,α-ДИФЕНИЛ-β-ПРОПИОТИОЛАКТОНА

Изучение свойств полученных ранее тиолактонов показало, что гидролиз, алкоголиз и аминолиз их всегда идет однозначно, с разрывом S-карбонильной связи (направление 1), с образованием соответствующих β-меркаптокислот или их производных [1—4].

$$\begin{array}{l} R\diagdown \quad \mid (2) \\ R'-C-S \;\; \frac{H}{OH} \;\; \frac{H}{OR} \;\; \frac{H}{NHR} \quad (1) \\ R''-C-C{=}O \\ \quad\;\; H \end{array}$$

Кислородные аналоги, как известно, в зависимости от реагента, растворителя или порядка прибавления реагирующих веществ, расщепляются как по О-карбонильной связи (направление 1), так и по О—С связи (направление 2), или по обеим связям одновременно, причем заместители в β-положении способствуют расщеплению преимущественно по первому направлению, а в α-положении — по второму направлению с образованием соответственно производных β-оксикислот или β-замещенных карбоновых кислот. Так, например, α,α-дифенил-β-пропиолактон (I) расщепляется спиртами, аминами и солями, преимущественно по второму направлению с образованием β-замещенных кислот [5].

В связи с этим представлялось интересным получить α,α-дифенил-β-пропиотиолактон (II), сернистый аналог (I) и исследовать его свойства. α, α-Дифенил-β-пропиотиолактон был получен ранее описанным методом из хлорангидрида β-хлор-α,α-дифенилпропионовой кислоты [6]. Изучение реакции α,α-дифенил-β-пропиотиолактона показало, что гидролиз и аминолиз его идет независимо от условий реакции (порядка прибавления, растворителя) по одному единственному направлению, с разрывом связи S-карбонил.

$$\begin{array}{l} H_2C-S \\ \quad\;\mid \quad\;\; \mid \;\; \frac{H}{OH} \;\; \frac{H}{OCH_3} \;\; \frac{H}{OC_2H_5} \;\; \frac{H}{NR'R''} \\ (C_6H_5)_2C-C{=}O \end{array}$$

$R'=R''=H$; $R'=H$, $R''=-CH_3$; $R'=H$, $R''=$ циклогексил;

$R'=H$, $R''=-CH_2C_6H_5$; $R'+R''=-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$;

$R'+R''=-(CH_2)_5-$

$R'=H$, $R''=-\underset{H}{C}\begin{smallmatrix} COOH \\ CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$

Так, щелочной гидролиз его приводит к α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоте, аминолиз — к соответствующим амидам α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты, в случае валина — к N-(α,α-дифенил-

β-меркаптопропионил) валину. При более продолжительной реакции в избытке амина образующиеся амиды легко окисляются на воздухе в соответствующие дисульфиды. Алкоголяты натрия расщепляют тиолактон с образованием эфиров α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты, которые сразу же на воздухе окисляются в соответствующие дисульфиды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Белзиламид α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (III). К 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) прибавляли 3,85 *мл* (0,036 *М*) бензиламина. Реакция сопровождалась саморазогреванием. Выпавший осадок на следующий день отфильтровывали, промывали разбавленной HCl; получили 1,35 *г* (97%) (III). После кристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 176—178°. Найдено: С 75,13; Н 5,83; S 8,67%. $C_{22}H_{21}NOS$. Вычислено: С 76,07; Н 6,05; S 9,22%.

При применении различных растворителей (CH_3CN, C_6H_6) и изменении порядка прибавления не удалось изменить направление расщепления (II). (III) легко окисляется раствором J_2 в дисульфид бензиламида α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты; т. пл. 130—133° (из петролейного эфира). Найдено: С 76, 22; Н 5,81; S 8,34%. $C_{44}H_{40}N_2O_2S_2$. Вычислено: С 76, 30; Н 5,78; S 9,24%. При восстановлении последнего Zn-пылью в уксусной кислоте вновь получен с количественным выходом (III) с т. пл. 173—175°. Смешанная проба с заведомым образцом (III) депрессии температуры плавления не дает.

Пиперидид α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (IV). К 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) прибавляли 2,4 *мл* (0,024 *М*) пиперидина. Раствор нагревали до кипения в течение 5 час. и оставляли на ночь. При прибавлении разбавленной соляной кислоты выпал осадок (IV); выход 1,25 *г* (95%). После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 199—200°. Найдено: С 73,65; Н 6,63; S 9,65%. $C_{20}H_{23}NOS$. Вычислено: С 73,84; Н 7,07; S 9,84%.

Морфолид α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (V). К 1,1 *мл* (0,012 *М*) морфолина прибавляли 0,96 *г* (0,004 *М*) (II). Раствор нагревали на водяной бане 6 час. При прибавлении воды выделили 1,1 *г* (90%) (V). После кристаллизации из петролейного эфира т. пл. 167—169°. Найдено: С 69,65; Н 6,58; S 9,29%. $C_{19}H_{21}NO_2S$. Вычислено: С 69, 72, Н 6,42; S 9,78%.

Дисульфид циклогексиламида α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (VI). Раствор 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) в 5 *мл* ацетонитрила прибавляли к раствору 1,4 *мл* (0,012 *М*) циклогексиламина в 5 *мл* ацетонитрила, смесь нагревали 6 час. на водяной бане. При прибавлении воды выделено 1,3 *г* (95%) (VI). После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 116—118°. Найдено: С 74,04; Н 7,08; S 8,71%. $C_{42}H_{48}N_2O_2S_2$. Вычислено: С 74,55; Н 7,10; S 9,46%.

Дисульфид метиламида α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (VII). В раствор 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) в 10 *мл* ацетонитрила пропускали метиламин в течение 4 час. На следующий день ацетонитрил упаривали на воздухе, получали 1,05 *г* (98%) (VII). После кристаллизации из водного спирта т. пл. 173—175°. Найдено: С 71,15; Н 5,90; S 11,42%. $C_{32}H_{32}N_2O_2S_2$. Вычислено: С 71,11; Н 5,92; S 11,85%.

Амид α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (VIII). В раствор 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) в 10 *мл* ацетонитрила пропускали аммиак в течение 3 час. Реакционная смесь разогревалась и через полчаса давала положительную реакцию на SH-группу. После упаривания ацетонитрила получили 1,0 *г* (97,5%) (VIII). После кристаллизации из водного спирта т. пл. 165—167°. Найдено: С 70,04; Н 5,88; S 11,95%. $C_{15}H_{15}NOS$. Вычислено: С 70,03; Н 5,83; S 12,41%.

N-(α,α-дифенил-β-меркаптопропионил)валин (IX). К 50 *мл* спиртового раствора натриевой соли валина [из 0,7 *г* (0,006 *М*) валина и 0,24 *г* (0,006 *М*) едкого натра] прибавляли раствор 0,96 *г* (0,004 *М*) (II) в 50 *мл* спирта. Раствор нагревали 3 часа с обратным холодильником, спирт упаривали в вакууме в токе азота; сухой остаток растворяли в воде и подкисляли. Выпавший осадок (IX) отфильтровывали, промывали водой и очищали переосаждением из раствора эфира петролейным эфиром; т. пл. 93—100° (разл.); выход 1,2 *г* (55,6%). Найдено: С 67,57; Н 6,28; S 8,38%. $C_{20}H_{23}NO_3S$. Вычислено: С 67,22; Н 6,44; S 8,96%.

Дисульфид метилового эфира α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты (X). 0,138 *г* (0,006 *М*) Na растворяли в 5 *мл* метанола и к раствору прибавляли 0,96 *г* (0,004 *М*) (II); через 5 мин. смесь давала положительную реакцию на SH-группу. Раствор нагревали на водяной бане 3 часа, и спирт упаривали на воздухе. Сухой остаток экстрагировали эфиром. После упаривания эфира получили 1,05 *г* (96%) (X). После кристаллизации из абсолютного спирта т. пл. 120—121°. Найдено: С 70,38; Н 5,18; S 11,81%. $C_{32}H_{30}O_4S_2$. Вычислено: С 70,84; Н 5,53; S 11,80%. Аналогично получили дисульфид этилового эфира α,α-дифенил-β-меркаптопропионовой кислоты; выход 88%; т. пл. 101—102° (из спирта). Найдено: С 72,00; Н 6,08; S 11,11%. $C_{34}H_{34}O_4S_2$. Вычислено: С 71,92; Н 5,94; S 11,22%.

ВЫВОДЫ

β-Пропиотиолактоны соединениями, содержащими подвижной атом водорода, расщепляются в одном единственном направлении с образованием β-меркаптопропионовых кислот или их производных.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 569.
2. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Е. Я. Первова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 689.
3. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Е. Я. Первова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 696.
4. D. Fleš, A. Markac-Pripic, V. Temašic, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 17, 4654 (1958).
5. H. E. Zaugg, H. J. Glenn, R. J. Michaels, R. U. Schock, L. R. Swett, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3912 (1957).
6. М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина, И. Л. Кнунянц. Докл. АН СССР, **127**, 564 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Б. П. ФЕДОРОВ и Ф. М. СТОЯНОВИЧ

О НОВОЙ РЕАКЦИИ МЕРКАПТАНОВ С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИДАМИ И ХЛОРОКИСЬЮ ФОСФОРА

N-замещенные формамиды, особенно N-метилформанилид и диметилформамид, находят в настоящее время довольно широкое применение в качестве формилирующих средств. При помощи этой реакции формилирования получены ароматические альдегиды простых фениловых эфиров и третичных аминов [1, 2] и большое число альдегидов гетероциклических соединений, в частности, тиофена [3].

При формилировании этил-2-тиенилсульфида при помощи диметилформамида и хлорокиси фосфора [4] мы получили с хорошим выходом 5-этилмеркапто-2-тиофенальдегид*. Однако при попытке проформилировать изобутил-2-тенилсульфид (I) и этил-2-тенилсульфид (II) в таких же условиях из реакционной смеси не было выделено каких-либо продуктов, содержащих альдегидную функцию, а вместо этого был получен 2-тенилхлорид с выходами 61 и 20% соответственно. Кроме того, в случае изобутил-2-тенилсульфида (I) было выделено вещество, имевшее, согласно анализу, состав $C_{11}H_{25}NS_2$. На основании данных анализа, а также изучения химического поведения и спектров поглощения* мы приписали продукту реакции, отвечающему составу $C_{11}H_{25}NS_2$, строение N,N-диметиламино-ди-(изобутилмеркапто)метана (III). Реакцию можно представить схемой 1:

$$2\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}CH_2SC_4H_9\text{-}i \xrightarrow[POCl_3]{(H_3C)_2NCHO} 2\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}CH_2Cl + (H_3C)_2N{-}CH(SC_4H_9\text{-}i)_2 \qquad (1)$$

(I) (III)

С другой стороны, при взаимодействии диметилформамида (1 *M*) и изобутилмеркаптана (2 *M*) в присутствии хлорокиси фосфора (1 *M*) на холоду мы получили с 36%-ным выходом тот же продукт (III). Тем же способом были синтезированы: из н.бутилмеркаптана с выходом 41% N,N-диметиламино-ди-(н.бутилмеркапто)метан (IV) и из трет.бутилмеркаптана с выходом 11% N,N-диметиламино-ди-(трет.бутилмеркапто)метан (V). Следует указать, что при применении обычных для синтеза меркапталей конденсирующих средств (сухого HCl, $ZnCl_2$) реакция не приводит к получению подобного типа веществ. Таким образом, хлорокись фосфора является специфическим агентом в этой, до сих пор не известной, реакции.

Меркаптали типа (III) описаны нами впервые [5]. Это — неприятно пахнущие бесцветные маслянистые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях, устойчивые в щелочной среде и быстро гидролизующиеся в кислой среде с образованием меркаптана и соли диметиламина. При попытке получить пикрат (III) взаимодействием с эфирным раствором пикриновой кислоты был выделен пикрат диметил-

* Подробнее будет доложено в одном из следующий сообщений.

амина. Попытки окислением (III) получить сульфон не имели успеха. При взаимодействии с солями тяжелых металлов (Pb, Hg) (III) дает осадки меркаптидов, из которых не удалось выделить индивидуальных соединений.

С той целью, чтобы шире обследовать наблюдаемую реакцию N-замещенных формамидов с меркаптанами, мы провели реакцию с N-метилформанилидом вместо диметилформамида в надежде получить соответствующий N-метил-N-фениламино-ди-(алкилмеркапто)метан. Но реакция неожиданно пошла по другому пути. Так, при взаимодействии N-метилформанилида (1 *M*), изобутилмеркаптана (2 *M*) и хлорокиси фосфора (1 *M*) в качестве главного продукта был выделен изобутиловый эфир ортотритиомуравьиной кислоты (VI) (выход 44%). Аналогично при взаимодействии N-метилформанилида с н.бутилмеркаптаном был получен н.бутиловый эфир ортотритиомуравьиной кислоты (VII) с выходом 69%; кроме того, из реакционной смеси был выделен N-метиланилин в количестве 45%, считая на взятый N-метилформанилид. Уравнение реакции представлено на схеме (2)

$$3C_4H_9SH + C_6H_5(CH_3)NCHO \xrightarrow{POCl_3} CH(SC_4H_9)_3 + C_6H_5(CH_3)NH \qquad (2)$$

Строение полученных ортотритиоэфиров (VI) и (VII) было подтверждено определением молекулярных весов и сравнением температур плавления их сульфонов (VIII) и (IX) с литературными данными [6]. Реакция, приведенная на схеме (2), является частным случаем описанного Гольмбергом [7, 8] взаимодействия муравьиной кислоты и ее эфиров и амидов с меркаптанами.

Тот факт, что реакция меркаптанов с диметилформамидом и $POCl_3$ идет в тех же условиях и с теми же реагентами (диметилформамид и $POCl_3$), что и в случае формилирования, заставляет предположить сходство механизмов этих двух реакций. Механизм реакции формилирования N-замещенными амидами в присутствии $POCl_3$ недостаточно изучен. Однако, как следует из работ Мангони [2] и Смита [9], реакция идет через стадию катиона типа (XI), образующегося в результате взаимодействия формилируемого соединения (HR″) и комплекса (X) $POCl_3$ с N-замещенным формамидом (схема 3).

$$\underset{(X)}{\left[RR'N-\overset{\oplus}{C}H-OPOCl_2\right]Cl^{\ominus}} + HR'' \xrightarrow{-HCl} \underset{(XI)}{\left[RR'N\overset{\cdots}{=}\underset{\underset{R''}{\vdots}}{CH}\right]^{\oplus}} OPOCl_2^{\ominus} \qquad (3)$$

Мангони [2] и Смиту [9] удалось выделить, идентифицировать солеобразные соединения, содержащие катион типа (XI), и показать, что при гидролизе (XI) дает количественно альдегид.

В открытой нами реакции сильно электрофильный катион, образовавшийся из диметилформамида и $POCl_3$ (XII), способен взаимодействовать с электронной парой атома серы, давая сульфониевый комплекс (XIII); затем происходит отщепление катиона R^+ и образование дихлорангидрида ортофосфорной кислоты (XV) (схема 4,4′).

$$\underset{(XII)}{\overset{N(CH_3)_2}{\underset{OPOCl_2}{\ominus CH}}} + \overset{R}{\underset{}{S}}Alk \rightleftarrows \underset{(XIII)}{\left[\overset{N(CH_3)_2}{\underset{OPOCl_2}{HC}}-\overset{\oplus}{\underset{Alk}{S}}-R\right]} \rightleftarrows \underset{(XIV)}{\overset{:N(CH_3)_2}{\underset{\oplus}{HC}}\overset{..}{=}\overset{..}{S}Alk} + \underset{(XV)}{OP\overset{O^{\ominus}}{\underset{Cl}{-Cl}}} + R^{\oplus}$$

4) R = H, 4′) R = $\langle S \rangle$–CH_2– (тиенил-2-метил)

Катион (XIV) аналогичен по строению с (XI) (в случае формилирования, схема 5) и может быть стабилизован благодаря некоторому стягиванию электронов с соседних атомов азота и серы. В условиях реакции (XIV) взаимодействует с другой молекулой меркаптана или 2-тенилсульфида, а образовавшийся катион R^+ в случае меркаптанов (схема 5) связывается при помощи (XV), а в случае сульфидов ($R^{\oplus} =$ 2-тиенил$-CH_2^{\oplus}$, схема 5′), взаимодействуя с имеющимися в среде ионами $Cl^{\ominus}$, дает 2-тенилхлорид

$$\underset{\text{(XIV)}}{\overset{N(CH_3)_2}{\underset{SAlk}{CH^{\oplus}}}} + \overset{R}{SAlk} \rightleftarrows (H_3C)_2N\overset{SAlk}{\underset{SAlk}{CH}} + R^{\oplus}$$

(5) R = H; (5′) R = 2-тиенил—CH_2—

Интересно отметить, что известно несколько случаев распада бензилмеркаптосоединений в кислой среде [10], который также объясняется образованием сульфониевых комплексов, подобных (XIII) [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расщепление изобутил-2-тенилсульфида (I) и получение N, N-диметиламино-ди-(изобутилмеркапто)метана (III). 6,4 *мл* (0,06 *M*) хлорокиси фосфора было прилито с размешиванием при —5—3° в течение 30 мин. к раствору 11,06 *г* (0,06 *M*) (I), (т. кип. 101—102° (2 *мм*); n_D^{20}1,5442) в 25 *мл* диметилформамида (ДМФА) [т. кип. 153—154° (758 *мм*); n_D^{20}1,4302]. После стояния в течение 18 час. реакционная смесь была вылита при 0° в насыщенный раствор ацетата натрия и проэкстрагирована эфиром. Из эфирной вытяжки, высушенной $MgSO_4$, после отгонки эфира и перегонки было выделено 5,07 *г* (61%) 2-тенилхлорида с т. кип. 61—64° (7 *мм*); n_D^{20}1,5630. Взаимодействием 2-тенилхлорида с метилфенилдитиокарбаматом натрия [$C_6H_5(CH_3)NCSSNa$] в спирте был получен 2-тениловый эфир дитиокарбаминовой кислоты с т. пл. 98—99°. Смешанная проба полученного продукта с заведомым образцом (т. пл. 97,5—98,55°) имела т. пл. 98—99°.

Водный слой был нейтрализован сухой содой и также проэкстрагирован эфиром. Из эфирной вытяжки, промытой водой и высушенной безводным $MgSO_4$, после отгонки эфира и перегонки остатка было получено вещество (III) в количестве 1,58 *г* в виде бесцветной жидкости с т. кип. 122,5—123,5° (5 *мм*); n_D^{20}1,4960 и d_4^{20}0,9399. Найдено: C 56,22; 56,24; H 10,67; 10,64; S 27,17; 27,87; N 6,11; 6,03%. $C_{11}H_{25}NS_2$. Вычислено: C 56,11; H 10,70; S 27,24; N 5,95%. Для соединения $(CH_3)_2N-CH(S-CH_2-CH(CH_3)_2)_2$ мол. вес, найденный криоскопическим методом, 233; вычислено *MR* 72,83*, найдено *MR* 72,40.

Синтез (III) из изобутилмеркаптана и диметилформамида (ДМФА). 10,5 *мл* (0,115 *M*) хлорокиси фосфора было прилито с размешиванием при —3—0° в течение 45 мин. к раствору 18 *г* (0,2 *M*) изобутилмеркаптана в 7,3 *г* (0,1 *M*) ДМФА. Через 20 час. стояния при комнатной температуре реакционная смесь была вылита при 0° в насыщенный раствор соды и проэкстрагирована эфиром. Из эфирной вытяжки, промытой водой и высушенной безводным $MgSO_4$, после отгонки эфира была собрана фракция в

* Значение рефракции связи C—S принято 4,61 [12].

количестве 5,6 *г*, представлявшая собой почти чистый непрореагировавший изобутилмеркаптан с т. кип. 87—88,5°. При перегонке остатка в вакууме был получен в виде бесцветной жидкости (III) с т. кип. 122,5—123,5° (5 *мм*); n_D^{20}1,4943, в количестве 8,39 *г* (выход 35,7%, считая на взятый меркаптан, или 52% на меркаптан, вступивший в реакцию).

Вещество (III) — бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 122,5—123,5° (5 *мм*) и 127—128° (9,5 *мм*); при перегонке при атмосферном давлении начинает разлагаться при температуре ~180°; d_4^{20}0,9399; n_D^{20}1,4943. Вещество мало растворимо в воде, растворяется в большинстве органических растворителей; обладает основными свойствами. При хранении на свету в течение месяца разлагается примерно на 8—10% с образованием низкокипящих продуктов. При нагревании с разбавленными кислотами претерпевает гидролитическое расщепление с образованием соответствующей соли диметиламина и меркаптана. Других продуктов выделить не удалось. При попытке получить пикрат (III) сливанием 20 *мл* насыщенного эфирного раствора пикриновой кислоты и 5 *мл* эфирного раствора, содержавшего 0,2 *г* (III), было выделено 0,28 *г* кристаллического желтого вещества с т. пл. 157—158° (из спирта), которое было отождествлено по температуре плавления смешанной пробы с заведомым образцом пикрата диметиламина (т. пл. 158°).

При попытках получить производное (III) по сульфидной функции, например путем образования комплексов с солями тяжелых металлов или окисления в сульфон, было установлено, что вещество также предварительно гидролизуется указанным выше образом. Так, при сливании 0,5 *г* (III) в 5 *мл* абс. спирта и 2 *г* $HgCl_2$ в 10 *мл* абс. спирта был получен бесцветный кристаллический продукт (1,25 *г*), не содержащий азота и разлагающийся с образованием меркаптана. При окислении перекисью водорода в уксусной кислоте или перманганатом не удалось выделить каких-либо индивидуальных продуктов.

Расщепление этил-2-тенилсульфида (II). К смеси 12,5 *г* (II) (0,079 *M*) [т. кип. 88—89,5° (6 *мм*); n_D^{20}1,5682] и 30 *мл* ДМФА было прибавлено по каплям 0,83 *мл* (0,079 *M*) $POCl_3$ при —5° в течение 25 мин. После 2-часового размешивания при постепенном повышении температуры до комнатной смесь была оставлена на ночь, после чего вылита в насыщенный раствор ацетата натрия и экстрагирована эфиром. Из высушенного эфирного слоя выделено 3,5 *г* (20%) 2-тенилхлорида с т. кип. 63—64° (9,5 *мм*); n_D^{20}1,5635, который был идентифицирован так же, как и в опыте при расщеплении (I). Водный слой анализу не подвергался.

N, N-диметиламино-ди-(н.бутилмеркапто) метан (IV). Способом, описанным для (III), из 36 *г* (0,4 *M*) н. бутилмеркаптана, 14,6 *г* (0,2 *M*) ДМФА и 30,6 *г* (0,2 *M*) $POCl_3$ получено 19,4 *г* (41%) (IV) с т. кип. 134—135° (5 *мм*); n_D^{20}1,4979; d_4^{20}0,9490. Найдено: С 55,99; 56,19; Н 10,49; 10,60; S 27,38; 27,30; N 6,13; 6,09%. $C_{11}H_{25}NS_2$. Вычислено: С 56,11; Н 10,70; S 27,24; N 5,95%.

N, N-диметиламино-ди-(трет.бутилмеркапто) метан (V). Из 9 *г* (0,1 *M*) трет.бутилмеркаптана, 3,65 *г* (0,05 *M*) ДМФА и 8,4 *г* (0,055 *M*) хлорокиси фосфора по методу, описанному для (III), было получено 1,28 *г* (11%) (V) с т. кип. 104—104,2° при 6 *мм*; n_D^{20}1,4940. Найдено: С 55,88; 55,96; Н 10,81; 11,19; S 27,27; 27,27; N 6,17; 6,19%. $C_{11}H_{25}NS_2$. Вычислено: С 56,11; Н 10,70; S 27,24; N 5,95%.

Изобутиловый эфир ортотритиомуравьиной кислоты (VI). 6,7 *г* (0,05 *M*) N-метилформанилида и 10,7 *мл* (0,1 *M*) изобутилмеркаптана медленно смешивались с 5,3 *мл* (0,06 *M*) $POCl_3$ при 0°. После часового размешивания было убрано охлаждение; температура поднялась до комнатной, и смесь была оставлена на ночь. Реакционная масса была разложена при 0° насыщенным раствором соды и проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой

после промывки водой и сушки $MgSO_4$ был освобожден от растворителя, а остаток перегнан. При этом было выделено 4,1 *г* (44%) (VI) с т. кип. 133—135°, при 1 *мм* (VI) представляет собой подвижную, без запаха, жидкость желтого цвета; n_D^{20}1,5102; d_4^{20}0,9701. Найдено: С 56,19; 55,96; Н 10,02; 9,82; S 33,41; 33,81%; $C_{13}H_{28}S_3$. Вычислено: С 55,65; Н 10,06; S 34,28%. Для соединения $CH(SC_4H_9)_3$ мол. вес, найденный криоскопическим методом, равен 265; вычислено *MR* 86,3; найдено *MR* 72,40.

н.Бутиловый эфир ортотритиомуравьиной кислоты (VII). К 16,1 *мл* (0,1 *М*) N-метилформанилида и 21,5 *мл* (0,2 *М*) н.бутилмеркаптана было прибавлено в течение 35 мин. при —2—3° 9,15 *мл* (0,1 *М*) $POCl_3$. Прозрачный желтоватый раствор был оставлен на ночь при комнатной температуре; при этом он потемнел и разделился на два слоя. Реакционная масса после размешивания при 40—45° в течение 2 час. стала гомогенной. Темный густой раствор был осторожно вылит при —5—0° в смесь 35 *г* КОН в 52 *мл* воды и 100 *мл* эфира при охлаждении сухим льдом и ацетоном и размешивании. Желтый эфирный слой декантирован и без промывки высушен прокаленным поташом. После отгонки эфира остаток был перегнан; при этом получено 12,54 *г* (69%) (VII) с т. кип. 147—148° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 0,9831. Найдено: С 56,47; 56,51; Н 9,90; 9,85; S 33,36; 33,38%. $C_{13}H_{28}S_3$. Вычислено: С 55,65; Н 10,06; S 34,28%. Для соединения $CH(SC_4H_9\text{-}n)_4$ мол. вес, найденный криоскопическим методом, равен 270; вычислено *MR* 86,3; найдено *MR* 84,0. Кроме того, при обработке фракции с т. кип. 100—113° (10 *мм*) конц. соляной кислотой был выделен хлоргидрат N-метиланилина с т. пл. 121—123° (выход 45%), который не давал депрессии при плавлении с заведомым образцом хлоргидрата N-метиланилина.

1, 1, 1,-Триизобутилсульфонилметан (VIII). 0,5 *г* (VI) было окислено 1,06 *г* $KMnO_4$ в 50 *мл* 1 *N* H_2SO_4 при 30°. Избыток перманганата и образовавшаяся MnO_2 были разложены бисульфитом; выпавший белый осадок был собран на фильтре, промыт водой и перекристаллизован из разбавленного спирта. Полученные бесцветные иглы (0,11 *г*) возгонялись без плавления при температуре ~200°, растворялись в теплой щелочи и при подкислении выпадали вновь. Найдено: С 41,80; Н 7,49; S 25,14. $C_{13}H_{28}O_6S_3$. Вычислено: С 41,46; Н 7,49; S 25,54%.

1,1,1-Три-н.бутилсульфонилметан (IX). При окислении 3,38 *г* (VII) посредством 12,7 *г* $KMnO_4$ в разбавленной серной кислоте методом, описанным для окисления (VI), получено 0,7 *г* (15%) сульфона с т. пл. 233—233,5° (из смеси метанол — вода). По литературным данным [6]: т. пл. 229—230°. Найдено: С 41,60; 41,36; Н 7,52; 7,45; S 25,40; 25,25%. $C_{13}H_{28}O_6S_3$. Вычислено: С 41,46; Н 7,49; S 25,54%.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии алкил-2-тенилсульфидов с диметилформамидом и хлорокисью фосфора происходит расщепление сульфидов с образованием 2-тенилхлорида. В реакции с изобутил-2-тенилсульфидом было выделено вещество нового типа — N,N-диметиламино-ди-(изобутилмеркапто)метан.

2. Диметилформамид в присутствии $POCl_3$ вступает в не известную ранее реакцию с меркаптанами с образованием N,N-диметиламино-ди-(алкилмеркапто)метанов. Этим методом получены такого типа вещества с различными алкилами (н.бутил, изобутил, трет.бутил). N-метилформанилид и меркаптаны в присутствии $POCl_3$ не образуют указанного выше типа соединений, а дают в тех же условиях ортотритиоэфиры муравьиной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wilsmeier, A. Haack, Ber. **60**, 119 (1927). Франц. пат. 648069 (1928); Герм. пат. 514415 (1930); Герм. пат. 519444 (1931); пат. США 1807693 (1931); пат. США 2558285 (1951); A. Sommers, R. Michaelis, A. Weston, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5546 (1952) Ng. Buu-Hoï; D. Lavit, Bull. Soc. chim. France 1419 (1955); Ng. Buu-Hoi, Ng. Huong, M. Lejenne, N. Tien, Bull. Soc. chim. France, 1594 (1955).
2. L. Mangoni, Annali di Chimica **48**, 930 (1958).
3. W. King, F. Nord, J. Organ. Chem. **13**, 635 (1948) W. Emerson, T. Patrick, J. Organ. Chem. **14**, 790 (1949); пат. США 2581009 (1952); E. Campaigne, W. Archer, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 989 (1953). J. Cymerman-Craig, D. Willis, Chem. and Chem. Ind. 797 (1953).
4. J. Cymerman-Craig J. Loder, J. Chem. Soc. **1954**, 237
5. Б. Федоров и Ф. Стоянович, Авст. свид. № 121792 от 24/I 1959 г.
6. E. Somen, Arch, f. Kemi, Mineral och geolog. **15B**, N 15, 5 (1942).
7. B. Holmberg, Ber. **45**, 364 (1912).
8. B. Holmberg, Ber. **40**, 1741 (1907).
9. G. Smith, J. Chem. Soc. **1954**, 3842.
10. H. Schwarz, Ber. **15**, 2508 (1882); O. Sus, Ann. **559**, 92 (1948).
11. D. Tarbell, D. Harnish, Chem. Revs **49**, 31—35 (1951).
12. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, 1955, стр. 279.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Б. П. ФЕДОРОВ и Ф. М. СТОЯНОВИЧ

СИНТЕЗЫ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ СУЛЬФИДОВ РЯДА ТИОФЕНА

При формилировании этил-2-тиенилсульфида диметилформамидом в присутствии $POCl_3$ мы получили с хорошим выходом (74%) 5-(этилмеркапто)-2-тиофенальдегид (I)*. Но при попытке проформилировать алкил-2-тенилсульфиды реакция пошла в другом направлении [1], и мы решили получить желаемые альдегиды действием диметилформамида на литийпроизводные алкил-2-тенилсульфидов. Альдегиды ряда тиофена представляют интерес не только в качестве полупродуктов для синтеза азометинов как ингредиентов резин [2], но и для получения из них лейкосоединений триарилметановых красителей, нашедших применение в дозиметрии при изучении радиационно-химических реакций [3].

Реакция замещения лития на формильную группу действием диметилформамида на литийпроизводные ароматического ряда была осуществлена Адамсом и Каалином [4]. Впоследстви эта реакция была применена Сисэ [5] в ряду тиофена; он, в частности, показал, что 2-метокситиофен гладко реагирует с фениллитием в абсолютном эфире с образованием 5-метокси-2-тиениллития, который карбонизацией превращается с выходом 61% в 5-метокси-2-тиофенкарбоновую кислоту и при взаимодействии с диметилформамидом — в 5-метокси-2-тиофенальдегид с выходом 67%. Недавно одним из авторов статьи совместно с Гольдфарбом и Горушкиной [6] было установлено, что этил-2-тенилсульфид (II) металлируется при помощи бутиллития в эфире в положение «5», образовавшийся этил-(5-литий-2-тенил)сульфид карбонизацией был превращен в карбоновую кислоту (V) с выходом ~53%.

Опираясь на это наблюдение, мы осуществили замещение лития в 5-ом положении на формильную группу при действии диметилформамида на алкил-(5-литий-2-тенил) сульфиды** и получили 5-(алкилмеркаптометил)-2-тиофенальдегиды (V), (VII) и (VIII). Указанные превращения представлены следующей схемой:

$$\underset{\text{(II), (III), (IV)}}{\text{C}_4\text{H}_3\text{S—CH}_2\text{SAlk}} \xrightarrow{n\text{-BuLi}} \text{Li—C}_4\text{H}_2\text{S—CH}_2\text{SAlk} \xrightarrow{CO_2,\ H_2O} \underset{\text{(V)}}{\text{HOOC—C}_4\text{H}_2\text{S—CH}_2\text{SAlk}}$$

$$\text{Li—C}_4\text{H}_2\text{S—CH}_2\text{SAlk} \xrightarrow{(CH_3)_2NCHO} \underset{\text{(VI), (VII), (VIII)}}{\text{OHC—C}_4\text{H}_2\text{S—CH}_2\text{SAlk}}$$

$Alk = C_2H_5$ (II), (V), (VI)
$i = C_4H_9$ (III), (VII)
$t = C_4H_9$ (IV), (VIII)

---

* Когда эта работа находилась в печати, появилось сообщение [9] о синтезе 5-алкилмеркапто-2-тиофенальдегидов. 5-этилмеркапто-2-тиофенальдегид (I) охарактеризован т. кип. 82° (0,35 *мм*) n_D^{20} 1,6320.

** Исходные алкил-2-тенилсульфиды были получены взаимодействием 2-тенилхлорида с меркаптанами [6, 8].

Альдегиды были получены с выходом 21—34%, и во всех случаях были выделены исходные сульфиды в количестве до 30%. Реакция сопровождалась значительным осмолением, что может быть объяснено неустойчивостью альдегидов, в молекуле которых содержится метиленмеркаптогруппа (—CH_2S—). Относительно низкие выходы альдегидов и объясняются образованием продуктов осмоления. Полученные альдегиды были охарактеризованы семикарбазонами и динитрофенилгидразонами. Кроме того, из них получены азометины с *p*-аминофенолом общей формулы

AlkS—CH_2—(тиофен-2,5-диил)—CH=N—C_6H_4—OH

где Alk — этил (IX), изобутил (X). Из 5-(этилмеркапто)-2-тиофенальдегида (I) также получен азометин с *p*-аминофенолом (XI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-(Этилмеркапто)-2-тиофенальдегид (I). К смеси 30 *мл* диметилформамида (ДМФА) и 9,8 *г* (0,068 *М*) этил-2-тиенилсульфида [т. кип. 89—90° (22 *мм*); n_D^{20} 1,5708] [7] было прибавлено по каплям 7,8 *мл* (0,085 *М*) $POCl_3$ при —5—0° в течение 15 мин., после чего в течение часового размешивания температура поднялась до комнатной. Реакционная смесь была оставлена на 2 дня, затем вылита в раствор ацетата натрия при размешивании и проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой промыт 1 *N* HCl, раствором бикарбоната, водой и высушен безводным $MgSO_4$. После отгонки эфира получено 7,71 *г* (74%) альдегида (I) с т. кип. 114,5—116° (1 *мм*). Найдено: С 48,96; 48,99; Н 4,78; 4,84; S 37,38; 37,43%. $C_7H_8OS_2$. Вычислено: С 48,80; Н 4,68; S 37,23%. Семикарбазон: т. пл. 179—180° (из спирта). Найдено: N 17,97; 18,25%. $C_8H_{11}N_3OS_2$. Вычислено: N 18,35%.

Трет. бутил-2-тенилсульфид (IV). Смесь 3,4 *г* (0,15 *г-аТ*) натрия в 60 *мл* абсолютного спирта, 13,5 *г* (0,15 *М*) трет. бутилмеркаптана (т. кип. 63—65°) и 13,3 *г* (0,1 *М*) 2-тенилхлорида [т. кип. 77—78° (18 *мм*), n_D^{20} 1,5630] нагревали 3 часа при 40—45° с размешиванием; реакционная масса вылита в воду, выпавшее масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный слой промыт водой, высушен безводным $MgSO_4$ и перегнан. Получено 14,5 *г* (78%) сульфида (IV) с т. кип. 102—103,5° (6 *мм*); n_D^{21} 1,5435. Найдено: С 58,38; 58,22; Н 7,46; 7,38; S 33,81; 34,17%. $C_9H_{11}S_2$. Вычислено: С 58,00 Н 7,57; S 34,40%.

5-(Этилмеркаптометил)-2-тиофенальдегид (VI). В заполненную азотом колбу было налито 51 *мл* эфирного раствора, содержащего 3,2 *г* (0,05 *М*) бутиллития, и при —5—0° в течение 10 мин. прибавлен раствор 7,9 *г* (0,05 *М*) этил-2-тенилсульфида (II) [т. кип. 85—86° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,5670] в 50 *мл* абсолютного эфира. После размешивания в течение двух часов при 0° реакционная смесь была вылита в заполненную азотом колбу, где находилось 4,0 *г* (0,055 *М*) ДМФА в 30 *мл* абсолютного эфира, охлажденные до —10°. В течение 3-часового размешивания температура была поднята до 0°, после чего смесь оставлена на ночь. Реакционная масса была вылита на 200 *г* льда, отделен эфирный слой, водный слой проэкстрагирован эфиром, соединенные эфирные экстракты дважды промыты водой и высушены безводным $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток, содержавший значительное количество смолы, перегнан. При этом было выделено 0,3 *г* (4%) с т. кип. 84—88°, n_D^{20} 1,5662 исходного II и 3,15 *г* (34%) VI с т. кип. 126—127° (0,6 *мм*); n_D^{20} 1,6032. Найдено: С 51,81; 52,09; Н 5,42; 5,47; S 34,30; 34,57%. $C_8H_{10}OS_2$. Вычислено: С 51,57; Н 5,41; S 34,42%. Семикарбазон: т. пл. 192—193° (из спирта). Найдено: N 17,19; 17,09%.

$C_9H_{13}N_3OS_2$. Вычислено: N 17,27%. *p*-Нитрофенилгидразон: т. пл. 158—159° (из спирта). Найдено: N 13,13; 13,05%. $C_{14}H_{15}N_3O_2S_2$. Вычислено: N 13,10%.

5-(Изобутилмеркаптометил)-2-тиофенальдегид (VII). Из 37,2 *г* (0,2 *M*) изобутил-2-тенилсульфида (III) [т. кип. 100,5—102° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5435] [8], 12,8 *г* (0,2 *M*) н.бутиллития в 280 *мл* эфира и 16,1 *г* (0,22 *M*) ДМФА в 50 *мл* абсолютного эфира способом, описанным для (VI), было выделено 11,2 *г* (30% от взятого в реакцию) исходного сульфида (III) с т. кип. 98—103° (2 *мм*); n_D^{20}1,5418 и получено 9,1 *г* (VII) с т. кип. 132,5—133° (0,8 *мм*); n_D^{20}1,5764 (21% от теорет. или 30% на вступивший в реакцию сульфид). Найдено: C 56,54; 56,60; H 6,65; 6,73; S 29,09; 29,29%. $C_{10}H_{14}OS_2$. Вычислено: C 56,03; H 6,58; S 29,92%.* Семикарбазон: т. пл. 200—200,5° (из смеси спирт + вода). Найдено: N 15,67; 15,64%. $C_{11}H_{17}N_3OS_2$. Вычислено: N 15,50%. 2,4-Динитрофенилгидразон: т. пл. 193—194° (из CCl_4). Найдено: N 14,02; 13,97%. $C_{16}H_{18}N_4O_4S_2$. Вычислено: N 14,22%.

5-(трет.Бутилмеркаптометил)-2-тиофенальдегид (VIII). Из 14,4 *г* (0,076*M*) трет.бутил-2-тенилсульфида (IV), 4,9 *г* (0,076 *M*) н.бутиллития в 110 *мл* эфира и 7,0 *г* (0,096 *M*) ДМФА в 30 *мл* абсолютного эфира способом, описанным для (VI), было выделено 0,9 *г* исходного сульфида (IV) (т. кип. 90—96° при 2 *мм*; n_D^{20} 1,5388) и получено 4,8 *г* (VIII) с т. кип. 123,5—125° (0,2 *мм*); n_D^{20} 1,5751 [28% от теорет. или 30,5% на вступивший в реакцию (IV)]. Найдено: C 55,97; 56,09; H 6,53; 6,53; S 29,62; 29,78%. $C_{10}H_{14}OS_2$. Вычислено: C 56,03; H 6,58; S 29,92%. Семикарбазон: т. пл. 207—207,5° (из смеси спирт + вода). Найдено: N 15,78; 15,82%. $C_{11}H_{17}N_3OS_2$. Вычислено: N 15,50%.

5-(Этилмеркаптометил)-2-тенилиден-*p*-аминофенол (IX). 1,25 *г* (0,007 *M*) (VI) и 0,75 *г* (0,007 *M*) *p*-аминофенола были нагреты в 30 *мл* спирта с добавлением нескольких капель ледяной CH_3COOH в течение 3 час., выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получено 2,0 *г* (72%) (IX) с т. пл. 132—133°. Найдено: N 5,24; 5,25 %. $C_{14}H_{15}NOS_2$. Вычислено: N 5,05%.

5-(Изобутилмеркаптометил)-2-тенилиден-*p*-аминофенол (X). Способом, описанным для (IX), из 2,2 *г* (0,01 *M*) альдегида (VII) и 1,1 *г* (0,01 *M*) *p*-аминофенола было получено 2,4 *г* (77%) (X) с т. пл. 130—131° (из метанола). Найдено: N 4,51; 4,61%. $C_{16}H_{19}NOS_2$. Вычислено: N 4,58%.

5-(Этилмеркапто)-2-тенилиден-*p*-аминофенол (XI). Из 1,4 *г* (0,008 *M*) (I) и 0,8 *г* (0,008 *M*) *p*-аминофенола способом, описанным для (IX), было получено 2,05 *г* (92%) (XI) с т. пл. 162—163°. Найдено: N 5,70; 5,57%. $C_{13}H_{13}NOS_2$. Вычислено: N 5,32%.

ВЫВОДЫ

1. Действием диметилформамида на литийпроизводные алкил-2-тенилсульфидов синтезированы следующие альдегиды ряда тиофена: 5-(этилмеркаптометил)-, 5-(изобутилмеркаптометил)- и 5-(трет.бутилмеркаптометил)-2-тиофенальдегид. Взаимодействием этил-2-тиенилсульфида с деметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора синтезирован 5-(этилмеркапто)-2-тиофенальдегид.

2. Из указанных альдегидов с *p*-аминофенолом получены новые азометины: 5-(этилмеркаптометил)-, 5-(изобутилмеркаптометил)- и 5-(этилмеркапто)-2-тенилиден-*p*-аминофенол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

* Несмотря на неоднократные попытки очистить альдегид путем разгонки не было получено стабильного вещества: альдегид после перегонки очень быстро краснеет. Этим, видимо, и объясняется некоторое несоответствие анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.П. Федоров и Ф.М. Стоянович, Авторское свид. № 121792 от 24/I 1959 г.; Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1828.
2. Л. Ангерт, Я. Гольдфарб, Г. Горушкина, А. Зенченко, А. Кузьминский и Б. Федоров, Ж. прикл. химии **31**, 2, 408 (1959).
3. W. Armstrong, G. Grant, Rad. res. **8**, 375 (1958).
4. R. Adams, R. Carlin, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 360 (1943); R. Adams, I. Mathen, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2120 (1948); G. Wittig, Angew Chemie **53**, 243 (1940).
5. J. Sicé, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3697 (1953).
6. Я. Гольдфарб, Г. Горушкина и Б. Федоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2021.
7. Я. Гольдфарб, М. Калик и М. Кирмалова, Ж. общ. химии **29** (1959).
8. F. Kipnis, J. Ornfelt, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3571 (1949).
9. E. Profft, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berl., 1959, **1**, № 3, 180—188, РЖХим, № 22 (1959), стр. 216.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

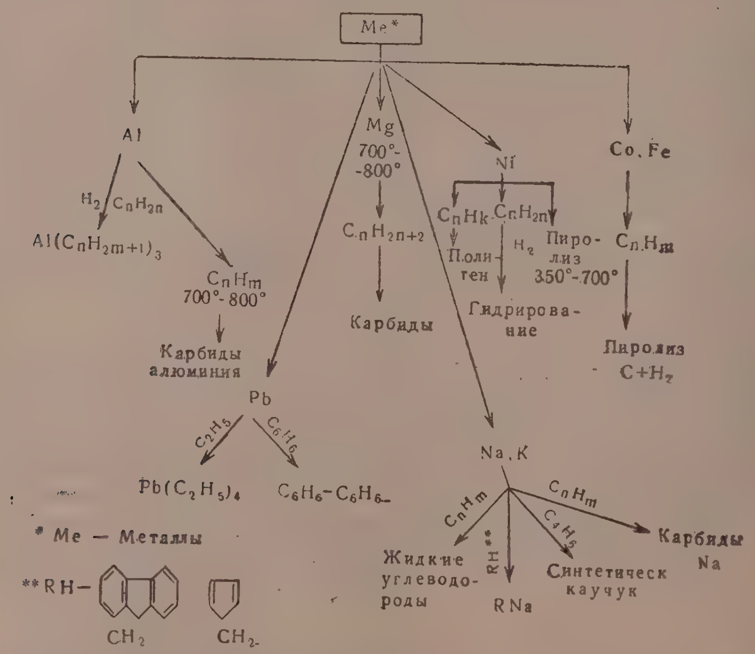
1960, № 10

А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН, А. В. НЕПРЯХИНА, П. Г. АНАНЬЕВ и Н. Н. ДМИТРЕВСКИЙ

О РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

СООБЩЕНИЕ 1. УСКОРЕНИЕ И ТОРМОЖЕНИЕ КРЕКИНГА Н. ГЕПТАНА В РАСПЛАВЛЕННОМ АЛЮМИНИИ И НАТРИИ

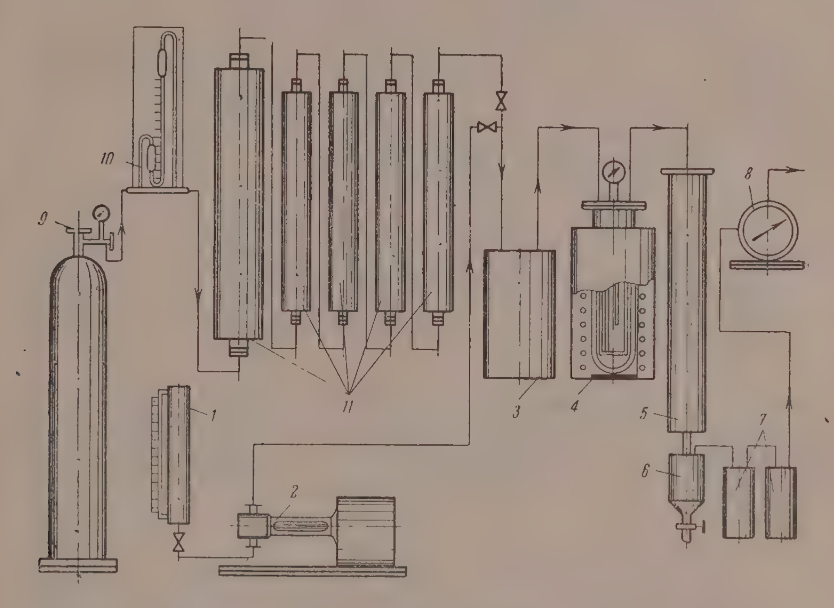
Многие металлы в высокодисперсном или в расплавленном состоянии реагируют с углеводородами и углеводородными радикалами с образованием металлоорганических соединений и карбидов, а также оказывают каталитическое действие на их превращения. В последние годы эти реакции привлекают особенно большой интерес в связи с открытием прямого синтеза алкильных соединений алюминия из металла, этилена и водорода. Таким методом, по-видимому, можно получить ряд других соединений. Ниже приводится схема различных реакций при взаимодействии металлов с углеводородами (фиг. 1). Кроме того, известны тех-



Фиг. 1. Схема различных реакций при взаимодействии металлов с углеводородами

нологические процессы получения этилена пиролизом нефтяных фракций в расплавленном свинце, получения дифенила из бензола и др. [1—12].

В связи с изложенным представляет большой интерес детальное изучение реакций углеводородов с различными металлами в наиболее реакционном, т. е. расплавленном состоянии, при различных температурах, включая и высокие температуры, в условиях, когда образуются



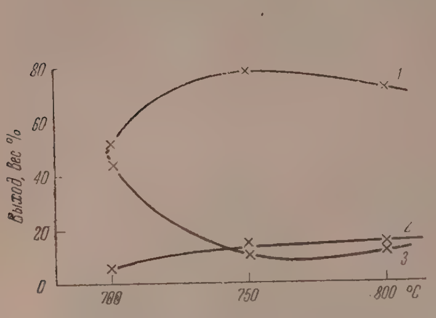
Фиг. 2. Схема установки:

1 — сырьевой бачок; *2* — насос; *3* — испаритель; *4* — реактор; *5* — холодильник; *6* — приемник; *7* — сосуды глубокого охлаждения; *8* — газовый счетчик; *9* — баллон; *10* — реометр; *11* — очистные и осушительные колонки

свободные радикалы, легко вступающие в реакции. Авторами проводилось исследование высокотемпературного превращения н.гептана в расплавленных металлах — натрии и алюминии. Была создана установка непрерывного действия (фиг. 2). Установка включает в себя очистные колонки, заполненные реагентами для очистки и осушки азота и газообразных углеводородов от кислорода и водяных паров, насос, испаритель и реактор, снабженные электрообогревом, холодильник и приемник. Реактор — полый цилиндр из нержавеющей стали, объемом в 0,5 *л*. В реактор помещается металл; через слой расплавленного металла непрерывно барботировали пары углеводорода; высота слоя 150 *мм*. Продукты реакции поступали через холодильник в приемник, где задерживались жидкие продукты, а газообразные, пройдя счетчик, выпускались в атмосферу. В течение опыта отбиралась проба газа для анализа. Так как расплавленный алюминий растворяет сталь, то при работе с алюминием реактор, карман термопары и сырьевая трубка были защищены графитом.

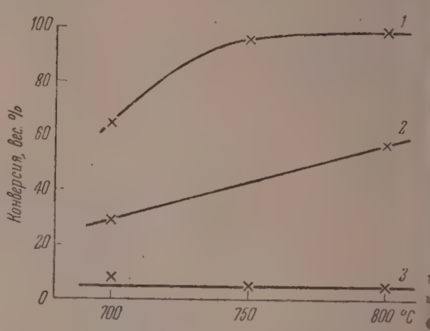
Характеристика исходных продуктов. Алюминий технический в слитках, 99,5—99,7% алюминия; т. пл. 659,8°. Натрий, плотность 0,971, т. пл. 97,7°; т. кип. 880,9°. н.Гептан очищался предварительно перегонкой над металлическим натрием; т. кип. 98°, уд. вес при 20° 0,6803; показатель преломления n_D^{20} 1,3960; непредельных — нет.

В табл. 1 приведены результаты сравнительных опытов пиролиза н.гептана в расплавленных металлах — алюминии и натрии, а также в отсутствие металла. Время контакта паров углеводорода с металлами при 700—800° составляло ~0,5 сек.



Фиг. 3. Выход продуктов реакции пиролиза н.гептана в расплаве алюминия в зависимости от температуры:

1 — газ; 2 — продукты уплотнения; 3 — жидкие продукты



Фиг. 4. Зависимость конверсии (газ + жидкие продукты + продукты уплотнения) н.гептана при гидролизе в расплавах алюминия (1), натрия (3) и в незаполненном реакторе (2)

Самые глубокие превращения н.гептана наблюдаются при контактах с алюминием, при этом конверсия н.гептана увеличивается с ростом температуры и времени пребывания в реакционной зоне: конверсия достигает 65,3% при 700° и приближается к 100% при температуре

Таблица 1

Условия и баланс пиролиза н.гептана в расплавленных металлах

Температура, °C	Скорость подачи сырья, мл/час	Выход, вес. %			Конверсия, вес. %
		газ	жидкие	продукты уплотнения + потери	
Натрий					
200	68	Газообразование и крекинг не идут			
300	57	0,1	94,2*		0,1
450	71	1,8	80,3*		1,8
500	51	2,5	75,1*		2,5
600	60	5,6	74,2*		5,6
700	83	6,8	74,0*		6,8
750	85	5,5	91,1*		5,5
800	108	5,4	83,8*		5,4
Алюминий					
700	100	50,7	43,7	5,6	65,3
750	100	78,0	9,7	12,3	97,1
800	109	72,5	12,3	15,2	99,5
700	112	27,5	67,5	5,0	49,0
700	66	36,9	58,7	4,4	71,0
800	140	45,7	44,6	9,7	78,2
800	86	77,3	14,6	8,7	100,0
800	69	71,0	6,4	22,6	100,0
Незаполненный реактор					
700	107	12,2	86,6	1,2	29,0
800	104	27,9	64,3	7,8	57,5

* Не вошедший в реакцию гептан.

800°. Незначительные изменения даже при температуре 800° претерпевает н.гептан при контакте с натрием: конверсия ~5%. Натрий оказывает тормозящее действие на пиролиз н.гептана, так как в отсутствие металла (в незаполненном реакторе) конверсия н.гептана при температуре 800° достигает 57,5% (см. фиг. 3, 4 и табл. 1).

Таблица 2

Состав газа пиролиза н.гептана в расплавленных металлах

Температура, °C	Состав газа, об. %			Вес литра газа, г
	C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}	
		Натрий		
200	Газообразование не идет			
300	2,2	75,0	22,8	0,45
450	3,0	77,0	20,0	0,45
500	10,8	70,3	18,9	0,57
600	7,3	78,5	14,2	0,30
700	2,5	83,5	14,0	0,34
750	1,0	84,6	14,4	0,252
800	0,5	83,6	15,6	0,27
		Алюминий		
700	50,2	15,3	34,5	1,17
750	42,3	24,2	33,5	0,97
800	36,2	30,5	33,3	0,85
		Незаполненный реактор		
700	40,4	12,2	47,4	1,06
800	44,0	22,0	34,0	0,993

О различном характере превращения н.гептана при контактах с натрием и алюминием свидетельствует и состав газа (табл. 2 и 3). В то время, как состав газа пиролиза н.гептана при контакте с алюминием мало чем отличается от состава газа термического пиролиза (лишь с большими выходами та же гамма углеводородов), тогда как газ, полученный при контакте с натрием, значительно отличается по своему составу: почти полное отсутствие непредельных углеводородов, а основная масса газа представлена водородом.

Таблица 3

Индивидуальный состав газа пиролиза н.гептана в расплавленных металлах

Компоненты газа	Алюминий 700°, об. %	Алюминий 800°, об. %	Натрий 700°, об. %	Компоненты газа	Алюминий 700°, об. %	Алюминий 800°, об. %	Натрий 700°, об. %
Водород	16,15	31,3	83,5	*i*-Бутен + бутен-1	1,84	1,83	
Метан	26,50	30,6		Бутен-2, цис, транс	0,58	0,14	
Этан	8,95	5,8		Бутен-2 + C_4H_6, цис, транс	0,90	0,51	
Этилен	31,15	21,91		*i*-Пентан + 3-метилбутен-1	0,48	0,41	
Пропан	0,48	0,26		*n*-Пентан	0,15	0,61	
Пропилен	11,15	6,5		Пентен-1	1,11		
i-Бутан	0,34	—					
n-Бутан	0,24	0,13					

При пиролизе н.гептана в присутствии натрия наблюдается торможение крекинга. Газ содержит 75—85 об.% водорода при самом незна-

Таблица 4

Характеристика жидких продуктов реакции пиролиза н.гептана в расплавленных металлах

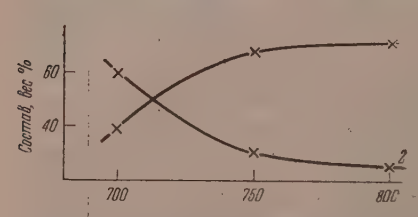
Температура, °С	Смесь жидких продуктов реакции: фракционный состав, до 98°	98°	>98°	уд. вес. d_4^{20}	n_D^{20}	йодное число	вес. % сульфируемых	Хим. состав, вес. %* продуктов реакции: непредельные углеводороды	ароматические углеводороды
—	Исходный н.гептан			0,6803	1,3960	0	—	—	—
200	—	100,0	—	0,6808	1,3960	0	—	—	—
300	—	100,0	—	0,6870	1,3960	0	—	—	—
450	—	100,0	—	0,6811	1,3950	0	—	—	—
500	—	100,0	—	0,6825	1,3960	0	—	—	—
600	—	100,0	—	0,7000	1,4050	3,1	—	—	—
700	—	100,0	—	0,6846	1,3960	1,3	—	—	—
750	—	100,0	—	0,6820	1,3950	0,8	—	—	—
800	—	100,0	—	0,6803	1,3980	1,2	—	—	—
				Алюминий					
700	15,4	80,0	4,6	0,7031	1,4110	31,8	20,7	60,4	39,6
750	16,0	70,0	14,0	0,8535	1,5470	55,8	70,0	31,4	68,6
800	43	0	57,0	0,9708	1,6480	65,8	95,8	27,2	72,8
				Незаполненный реактор					
700	1,3	85,0	13,7	0,6863	1,3985	15,0	10,0	40,0	60,0
800	5,3	82,4	12,3	0,6882	1,3985	12,0	17,6	18,8	81,2

* Химический состав приведен для жидких продуктов реакции без гептана.

чительном содержании олефинов. Это можно объяснить следующей сопряженной реакцией:

$$C_7H_{16} + Na \rightarrow C_7H_{15}Na + H$$
$$C_nH_{2n} + 2H \rightarrow C_nH_{2n+2}$$
$$2C_7H_{16} + C_nH_{2n} + 2Na \rightarrow 2C_7H_{15}Na + C_nH_{2n+2}$$

В начальной стадии при 300—800° происходит образование натрийорганических соединений с выделением водорода, который в момент образования присоединяется к олефинам, и таким образом тормозится крекинг, который является цепным процессом, промотированным олефинами.



Фиг. 5. Зависимость химического состава жидких продуктов реакции пиролиза н.гептана в расплаве алюминия от температуры:

1 — ароматические углеводороды; 2 — непредельные углеводороды

При пиролизе н.гептана в расплавленном натрии не образуется жидких продуктов реакции. Выходящий из реактора н.гептан не изменяется (табл. 4).

При контакте с алюминием н.гептан дает жидкие продукты реакции, характерные для глубокого пиролиза: непредельно ароматический состав при температуре 700° и сильно ароматизированный при 800° (табл. 4 и фиг. 5). В обоих случаях, и с алюминием и с натрием, образуются продукты уплотнения, включая карбиды.

ВЫВОДЫ

1. Впервые найдено, что процесс пирогенетического превращения н.гептана в расплавленных металлах алюминия и натрия протекает селективно в зависимости от металлической среды.

2. Алюминий углубляет термический распад н.гептана: конверсия н.гептана при термическом пиролизе (57%) почти в два раза меньше конверсии при контакте с алюминием (99%).

3. Натрий оказывает сильное тормозящее действие на термический распад н.гептана: конверсия н.гептана при контакте с натрием достигает всего лишь 5—6% при температуре 600—800°.

4. Газ, полученный при пиролизе н.гептана в расплавленном алюминии, содержит 40—44% олефинов и 12,22% водорода. В то же время пиролиз н.гептана в расплавленном натрии сопровождается образованием газа, содержащего 75—85% водорода и практически без олефинов.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
23. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Успехи химии **13**, 5, 365 (1944).
2. С. Беркман, Д. Моррел и Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. Гостоптехиздат, М. Л., 1949.
3. М. Д. Тиличеев и А. А. Полякова, Химия и технол. топлив и масел **1**, 40 (1958).
4. Х. М. Миначев и Н. Ф. Кононов, Успехи химии **26**, 2, 176 (1957).
5. W. P. Hettinger, C. D. Keith, J. L. Grig, J. W. Teter, Industr and Engng. Chem. **47**, 719 (1955).
6. К. Циглер, Успехи химии **26**, 10, 1187 (1957).
7. W. Emte, O. Grosskinsky, W. Klempt, пат. ФРГ 959554; 7.3.1957.
8. A. G. Oblad, T. H. Milliken, E. R. Boedeker, пат. США 2760847; 28.8.1956.
9. Г. Виттич, Успехи химии **27**, 3, 291 (1958).
10. R. Closson, J. Napolitano, G. Ecke, A. Kolka, J. Organ. Chem. **22**, 646 (1957).
11. K. Liegler, M. Plank, Chem. and Engng News 3486 (1955).
12. Д. Херд, Введение в химию гидридов, ИЛ, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Х. М. МИНАЧЕВ, М. А. РЯШЕНЦЕВА и Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА, МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И Н.ГЕКСАНА НА ПАЛЛАДИЙ-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В наших предыдущих работах [1—4] были изучены каталитические свойства 0,5%-ных палладий-глиноземных катализаторов в условиях реформинга узких бензиновых фракций Ильско-Хадыжинских и Волжско-Уральских нефтей. Применение комбинированного метода анализа [5] как к исходной бензиновой фракции, так и к полученным катализатам позволило нам выяснить степень участия отдельных классов углеводородов в образовании ароматических соединений. Для подтверждения результатов, полученных нами при реформировании бензиновой фракции [3], представлялось интересным изучить превращения индивидуальных углеводородов состава C_6, входящих в состав бензиновых фракций, а именно циклогексана, метилциклопентана и н.гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора применялся палладированный глинозем с содержанием 0,5% палладия, обработанный фтористоводородной кислотой и сероводородом. Подробное описание приготовления такого катализатора было сообщено нами ранее [3]. Этот катализатор показал в условиях реформинга бензиновой фракции наряду с высокой активностью и наибольшую стабильность.

Взятый для исследования н.гексан имел: т. кип. 68,5° (754 *мм*); n_D^{20} 1,3750 и d_4^{20} 0,6599. Метилциклопентан получался дегидратацией и изомеризацией циклогексанола над Al_2O_3 при 450° и $v = 0,3$ час$^{-1}$, последующим гидрированием смеси непредельных углеводородов в автоклаве в присутствии Ni-Ренея и разгонкой на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Полученный метилциклопентан имел т. кип. 71,8° (752 *мм*), n_D^{20} 1,4100 и d_4^{20} 0,7487. Циклогексан характеризовался т. кип. 80,8° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4262 и d_4^{20} 0,7782.

Опыты проводились в установке проточного типа (6) при 475—480°, 20 *атм* давления водорода, объемной скорости подачи углеводорода, равной 1,0 час$^{-1}$, и молярном соотношении водорода и углеводорода, равном 5 : 1. В реактор загружалось 30 *мл* восстановленного катализатора.

Свойства жидких катализатов характеризовались определением удельного веса, коэффициентом рефракции и содержанием ароматических углеводородов сернокислотным методом. Ароматические углеводороды выделялись путем хроматографической адсорбции на силикагеле. Затем как ароматические, так и нафтеново-парафиновые углеводороды подвергались фракционированию на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок и исследовались оптическим методом. Газообразные продукты катализа анализировались на аппарате ВТИ и состояли на 98,5—99% из чистого водорода.

Циклогексан. В результате катализа циклогексана в упомянутых условиях был получен катализат, характеризующийся n_D^{20}1,4562; d_4^{20}0,8134, с содержанием ароматических углеводородов 50%. Выделенная ароматическая часть катализата характеризовалась т. кип. 80°; n_D^{20}1,5000 и d_4^{20}0,8785, что соответствует бензолу. Свойства выделенной нафтеново-парафиновой части катализата представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав и свойства нафтеново-парафиновой части катализата циклогексана*

Номер фракции	Пределы выкипания, °C	Количество, г	Выход фракции вес. %		n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводородный состав
			на нафтеново-парафиновую часть	на исходный циклогексан			
I	43,0—50,5 50,5—60,5	1,3	3,7	1,8	1,3695	0,6496	Присутствует 2,2-диметилбутан
II	60,5—68,0	1,5	4,1	2,1	1,3890	0,6913	н.Гексан 90%, метилциклопентан 10%
III	68,0—71,8	16,6	46,9	23,4	1,4140	0,7518	Метилциклопентан 75%, циклогексан 25%
IV	71,8—80,0	7,6	21,5	10,7	1,4150	0,7577	Метилциклопентан 70%, циклогексан 30%
V	80,0—89,0	2,3	6,6	3,3	1,4235	0,7702	Циклогексан 95%, метилциклопентан 5%
	Остаток	2,3	6,6	3,3	1,4260		
	Потери	1,2	3,3	1,7			

* Для разгонки взято 47,0 *мл* с n_D^{20} 1,4140 и d_4^{20} 0,7506.

Как следует из табл. 1, в нафтеново-парафиновой части катализата циклогексана содержатся парафиновые углеводороды состава C_6 (~8%) и значительные количества пятичленных цикланов (~43%). Таким образом, на палладий-глиноземном катализаторе циклогексан претерпевает следующие изменения: дегидрогенизацию в бензол (~50%), изомеризацию с сжатием цикла (~30%) и незначительный гидрогенолиз с образованием алканов (~4%), проходящий, по-видимому, через стадию сжатия цикла в пятичленный.

н.Гексан. При превращении н.гексана на палладий-глиноземном катализаторе был получен катализат, имеющий n_D^{20} 1,3885 и d_4^{20}0,6870, с содержанием 9,5% ароматических углеводородов. Парафино-нафтеновая часть катализата, помимо неизмененного н.гексана, содержала также углеводороды изостроения (~5%).

Метилциклопентан. Объединенный катализат, содержащий 33% ароматических углеводородов и характеризующийся n_D^{20}1,4445 и d_4^{20}0,7911, подвергался разделению методом хроматографирования на силикагеле. Ароматическая часть катализата имела константы бензола: n_D^{20}1,5010 и d_4^{20} 0,8785. Результаты разгонки парафино-нафтеновой части катализата представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2, наряду с неизмененным метилциклопентаном, в катализате присутствуют в количестве ~11% продукты гидрогенолиза, а именно: 2,3-диметилбутан, 3-метилпентан, н.гексан, а также продукт гидрокрекинга — н.пентан (~3,8%); в остатке обнаружено незначительное количество циклогексана (~1,2%). Таким образом, метилциклопентан претерпевает изомеризацию в циклогексан с последующей дегидрогенизацией в бензол, гидрогенолиз с образованием 2,3-диметилбутана, 3-метилпентана и н.гексана и гидрокрекинг с образованием н.пентана.

Таблица 2

Фракционный состав и свойства нафтеново-парафиновой части катализата метилциклопентана*

Номер фракции	Пределы выкипания, °С	Количество, г	Выход фракции, %		Свойство фракций		Углеводородный состав
			на нафтеново-парафиновую часть	на исходный метилциклопентан	n_D^{20}	d_4^{20}	
I	31,5—45,0	2,2	3,8	2,5	1,3620	0,6341	Присутствует н.пентан
II	45,0—61,0	2,5	4,3	2,9	1,3760	0,6613	Обнаружен 2,3-диметилбутан
III	61,0—64,0	2,6	4,5	3,0	1,3770	0,6655	Главным образом 3-метилпентан
IV	64,0—70,0	3,5	6,0	4,0	1,3880	0,6920	н.Гексан 35%, метилциклопентан 65%
V	70,0—72,0	41,6	72,2	48,4	1,4080	0,7436	Преимущественно метилциклопентан
VI	Остаток	3,8	6,5	4,4	1,4175		Метилциклопентан 55%, циклогексан 45%
	Потери	1,6	2,7	1,8			

* Для разгонки взято 79,0 *мл* с n_D^{20} 1,4040 и d_4^{20} 0,7316.

На основании исследования продуктов катализа превращения изученных углеводородов можно выразить следующими схемами:

I. Циклогексан

бензол 50%; метилциклопентан (CH_3) 27% → изогексаны 1,8%; → C—C—C—C—C—C 1,9%

II. н.Гексан

C—C—C—C—C—C → бензол 10%; → изогексаны ~5%

III. Метилциклопентан

метилциклопентан (CH_3) → бензол 33%; → циклогексан 2%; → C—C—C—C—C—C 1,4%; → C—C—C—C—C 2,5%; → C—C(C)—C(C)—C 2,9%; → C—C—C(C)—C—C 3,0%

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения циклогексана, метилциклопентана и н.гексана на 0,5%-ном палладий-глиноземном катализаторе в оптимальных условиях реформинга бензиновых фракций Волжско-Уральских нефтей (t — 480°, p 20 *атм*, $H_2 : HC = 5$ и $v = 1,0$ час$^{-1}$).

2. Бензол в преобладающем количестве образуется за счет реакций дегидрогенизации циклогексана, дегидроизомеризации метилциклопентана и в незначительной степени за счет дегидроциклизации н.гексана.

3. На палладий-глиноземном катализаторе наблюдаются также изомеризация н.гексана и циклогексана, незначительный гидрогенолиз метилциклопентана и весьма незначительный их гидрокрекинг (1,5—2%).

4. Исследованием превращений индивидуальных углеводородов состава C_6 подтвержден механизм образования ароматических углеводородов при реформировании бензиновых фракций Волжско-Уральских нефтей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и М. А. Ряшенцева, Докл. АН СССР **101**, 107 (1955).
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева, Н. Ф. Кононов и И. Н. Курдюмова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 428.
3. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 719.
4. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 819
5. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1951**, 100.
6. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 1067.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

АЛ. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, А. Л. ЦЕДИЛИНА, П. И. САНИН, Е. А. НИКИТСКАЯ и Н. А. НЕЧИТАЙЛО

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СМЕШАННОГО СТРОЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА C_{24}

Углеводороды, входящие в состав масляных нефтяных фракций, как правило, имеют смешанное строение, т. е. их молекулы представлены структурными звеньями различных классов: ароматического, циклопарафинового и парафинового. До настоящего времени имеется немного данных о свойствах и реакциях синтетических углеводородов такого типа, с числом атомов углерода в молекуле более 20. В то же время подробное исследование высокомолекулярной части нефти тормозится из-за отсутствия эталонных синтетических углеводородов, изучение свойств которых могло бы послужить основой для разработки надежных физико-химических методов анализа соответствующих углеводородных смесей. Поэтому нами были предприняты синтетические работы с целью получения ряда индивидуальных углеводородов, в известной степени моделирующих углеводороды, находящиеся в высококипящих нефтяных фракциях.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и свойствам 23 не описанных в литературе углеводородов смешанного строения, содержащих в молекуле 24 атома углерода. Общий план синтеза был составлен таким образом, чтобы на основе большой группы углеводородов можно было проследить количественно влияние отдельных структурных звеньев на свойства всей молекулы углеводорода в целом [1]. В свое время близкая по задачам работа (правда, для углеводородов иного молекулярного веса) была выполнена Р. Шисслером с сотрудниками [2]. Однако нами расширены границы изменения различных элементов структур, составляющих синтезируемые углеводороды, а кроме того значительно увеличено число всевозможных физико-химических методов, использованных для исследования свойств полученных углеводородов.

В данной работе решались следующие основные вопросы о роли различных структурных изменений на свойства всей молекулы в целом: 1) влияние степени циклизации углеводородной молекулы (суммарный эффект цикличности, т. е. влияние как ароматических, так и циклопарафиновых колец); 2) влияние относительного размещения нескольких колец в парафиновой цепи молекулы; 3) влияние степени замещения ароматических или циклопарафиновых колец в молекуле. Схематически эти изменения структуры можно представить следующим образом:

Аналогичным образом изучено влияние циклопарафиновых колец на свойства всей молекулы в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеводородов проводился по реакции Гриньяра. Исходя из основных положений о том, что чистота полученных углеводородов определяется главным образом правильно намеченным путем синтеза и чистотой исходных компонентов, исходные реагенты для синтеза выбирались таким образом, чтобы возможные побочные продукты синтеза, а также не вошедшие в реакцию исходные соединения резко отличались по температурам кипения от целевых продуктов. Одной из наиболее трудных и ответственных стадий синтеза углеводородов по реакции Гриньяра является дегидратация спиртов. Применяемые обычно для дегидратации высококипящих спиртов реагенты кислотного типа часто вносят загрязнение в получаемые углеводороды. Поэтому мы применили парофазную дегидратацию спиртов в проточной системе с использованием в качестве катализатора чистой окиси алюминия, т. е. применили тот же метод дегидратации спиртов, который был с успехом использован в известных работах Американского нефтяного института для получения углеводородов состава C_6—C_{10} высокой степени чистоты [3]. Однако в нашем случае, ввиду высокой температуры кипения спиртов, дегидратацию пришлось проводить в вакууме при 3—4 *мм* остаточного давления. Следует особо подчеркнуть, что применение вакуума значительно облегчает дегидратацию. Очистка полученных углеводородов проводилась сначала путем разгонки на специальной вакуумной колонке со стеклянной насадкой, эквивалентной 16 теоретическим тарелкам. Применение в колонке большого диаметра внутренней трубки (20 *мм*) позволило добиться незначительного перепада давления между верхом и низом колонки, что предотвращало перегрев жидкости, находящейся в кубе. Кроме того, большой диаметр внутренней трубки колонки по-

зволял проводить ректификацию при 0,5—1 *мм* остаточного давления (замер давления проводился манометром Мак-Леода).

Для дальнейшей работы использовалась фракция с постоянной температурой кипения и постоянным показателем преломления (рефрактометр Аббе), составляющая обычно не менее 80—90% от загрузки. Последующая очистка углеводородов проводилась адсорбцией углеводорода в растворе н.гексана на силикагеле (марки АСК). Процесс десорбции сопровождался разбивкой десорбированного раствора на 20—25 частей, в каждой из которых после отгонки растворителя определялся показатель преломления. Для окончательного определения различных физико-химических свойств углеводородов объединялись фракции, обладающие одинаковым показателем преломления, обычно также составляющие не менее 90% от количества углеводорода, взятого на адсорбцию.

Сочетанием очистки в двух направлениях: а) разгонки, удаляющей примеси, отличающиеся по молекулярному весу от основного продукта, и *б*) адсорбции, удаляющей примеси иного химического состава, главным образом примеси кислородных соединений, удалось получить углеводороды, обладающие примерно 98—99% степени чистоты. Определение степени чистоты сделано для хорошо кристаллизующегося 1,1-дициклогексилдодекана на основании кривой кристаллизации и определения криоскопической константы. Для остальных, к сожалению, немногочисленных углеводородов, обладающих способностью к кристаллизации, степень чистоты определена ориентировочно на основании кривой плавления, полученной на фоторегистрирующем пирометре Курнакова с автоматической записью [4]. Одновременно этим путем были получены и сведения о температурах плавления (кристаллизации) тех же углеводородов. Понятно, что для углеводородов, застывающих при охлаждении в виде стекол, степень чистоты могла быть оценена только ориентировочно: на основании одинаковых путей синтеза и очистки стеклующихся и кристаллизующихся углеводородов.

Подробное описание условий синтеза будет сделано на примере одного углеводорода — 1,1-дифенилдодекана. 1,1-Дифенилдодекан получен взаимодействием магнийбромфенила и этилового эфира лауриновой кислоты. Реакция проведена в 4-литровой колбе, снабженной эффективной мешалкой. К магнийорганическому соединению, полученному из 850 *мл* абсолютного эфира, 3,4 *г* атома магния и 535 *г* бромбензола, добавлено при перемешивании 350 *г* (1,5 *М*) этиллаурината, растворенного в 200 *мл* абсолютного эфира. Алкоголят разложен водой и 10% H_2SO_4. Эфирный слой вымыт водой и высушен. После отгонки эфира полученный дифенилундецилкарбинол дегидратирован в вакууме при 300° и остаточном давлении 3—4 *мм*. Получено 374 *г* (выход 75% на этиллауринат) 1,1-дифенилдодецена с т. кип. 216—218° (7 *мл*); n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 0,9339 и бромным числом 49,7 (теорет. 50,0). Следует особо отметить, что определение бромных чисел, по Кауфману, дает прекрасные результаты и для столь высокомолекулярных и сравнительно сложных по строению углеводородов, какие были получены в настоящей работе. Во всех случаях синтезированные олефины имели бромные числа, прекрасно согласующиеся с теоретическими.

Часть углеводорода в растворе н.гексана прогидрирована в автоклаве над никелем Ренея при 70—80° и 150 *атм*.

Полученный 1,1-дифенилдодекан подвергнут разгонке на колонке и очистке силикагелем. Другая часть 1,1-дифенилдодецена, также в растворе н.гексана, прогидрирована в автоклаве над никелем Ренея при 150° и 150 *атм*. Полученный 1,1-дициклогексилдодекан также подвергнут разгонке и очистке. Для остальных углеводородов ограничимся лишь указаниями о путях их синтеза и полученных количествах:

1) * 7-гексилоктадекан, получен в количестве 87 *г* взаимодействием магнийбромгексана и этилового эфира лауриновой кислоты; 2) 7-фенилоктадекан, получен в количестве 66 *г* взаимодействием магнийбромгексила и фенилундецилкетона. Кетон синтезирован из магнийбромфенила и нитрила лауриновой кислоты; 3) 7-циклогексилоктадекан, получен в количестве 75 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 4) 1,1-дифенилдодекан. Синтез описан выше. Получен в количестве 122 *г*; 5) 1,1-дициклогексилдодекан, получен в количестве 140 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 6) 1-фенил, 1-циклогексилдодекан, получен в количестве 135 *г* действием магнийбромциклогексила на фенилундецилкетон; 7) 1,5-дифенил, 3-гептилпентан, получен в количестве 165 *г* взаимодействием β-фенилэтилмагния и этилового эфира каприловой кислоты; 8) 1,5-дициклогексил, 3-гептилпентан, получен в количестве 132 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 9) 1-фенил, 3-гексил, 6-циклогексилгексан, получен в количестве 89 *г* взаимодействием магнийорганического соединения бромида γ-циклогексилпропилового спирта и 1-фенил-нонан-(3)-она. Кетон получен окислением спирта, синтезированного из β-этилфенилмагния и энантового альдегида; 10) 2,11-дифенилдодекан, получен в количестве 56 *г* из магниййодметила и 1,10-дифенилдекандиона-1,10. Дикетон синтезирован из магнийбромфенила и динитрила себациновой кислоты; 11) 2,11-дициклогексилдодекан, получен в количестве 56 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 12) 1,5-дифенил, 3-бензилпентан, получен в количестве 35 *г* взаимодействием β-фенилэтилмагния и эфира фенилуксусной кислоты. Элементарный анализ. Найдено: С 91,76; 91,97; Н 8,14; 8,05%. Вычислено для $C_{24}H_{26}$: С 91,8; Н 8,2%; 13) 1,5-дициклогексил, 3-гексагидробензилпентан, получен в количестве 70 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 14) 1,5-дифенил, 3-гексагидробензилпентан, получен в количестве 100 *г* взаимодействием β-фенилэтилмагния и эфира циклогексилуксусной кислоты; 15) 1,5-дициклогексил, 3-бензилпентан, получен в количестве 38 *г* взаимодействием β-циклогексилэтилмагния и эфира фенилуксусной кислоты; 16) 1,7-дифенил, 4-циклопентилгептан, получен в количестве 63 *г* взаимодействием γ-пропилфенилмагния и эфира циклопентанкарбоновой кислоты. Циклопентанкарбоновая кислота синтезирована, по Гриньяру, из магнийбромциклопентана и угольного ангидрида; 17) 1,7-дициклогексил, 4-циклопентилгептан, получен в количестве 113 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 18) 1,3-бис-(4-метилфенил), 2-гептилпропан, синтезирован в количестве 38 *г* взаимодействием *р*-метилбромбензила и эфира каприловой кислоты. Бромид получен жидкофазным бромированием параксилола при 130° с последующей очисткой путем ректификации; 19) 1,3-бис-(4-метилциклогексил), 2-гептилпропан, получен в количестве 17 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 20) 1,3-бис-(2-метилфенил), 2-гептилпропан, синтезирован в количестве 39 *г* из ортометилбромбензила и эфира каприловой кислоты. Бромид получен из ортоксилола; 21) 1,3-бис-(2-метилциклогексил), 2-гептилпропан, получен в количестве 42 *г* гидрированием предыдущего углеводорода; 22) 1,3-бис-(2,5-диметилфенил), 2-амилпропан, синтезирован в количестве 70 *г* из 2,5-диметилхлорбензила и эфира каприновой кислоты. Хлорид получен хлорметилированием параксилола; 23) 1,3-бис-(2,5-диметилциклогексил), 2-амилпропан, получен в количестве 56 *г* гидрированием предыдущего углеводорода.

Дополнительно следует остановиться на попытке синтеза 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил), 2-пропилпропана. Синтез этого углеводорода предполагалось осуществить путем взаимодействия 2,4,6-триметилхлорбензила (полученного хлорметилированием мезитилена) и эфира мас-

* Порядковые номера углеводородов соответствуют порядковым номерам табл. 2.

ляной кислоты. Однако при действии на этот хлорид магния вместо ожидаемого магнийорганического соединения с 95%-ным выходом был получен продукт конденсации двух молекул хлорида 1,2-бис-(2,4,6-триметилфенил)этан с т. пл. +118. В литературе [5] для этого углеводорода указано 117—118°. Вычислено для $C_{20}H_{26}$: C 90,20; H 9,80%. Найдено: C 89,94; H 9,90%. Гидрированием этого углеводорода был получен не описанный в литературе 1,2-бис-(2,4,6-триметилциклогексил)этан с т. кип. 132° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,8739. Наиболее интересным представляется нам тот факт, что из продуктов гидрирования удается выделить (в количестве 20%) прекрасно кристаллизующийся углеводород с т. пл. 118,5°. Вычислено для $C_{20}H_{38}$: C 86,22; H 13,78%. Найдено: C 86,22; H 13,81%. Исследования этого углеводорода нами в настоящее время продолжаются; по-видимому, он является одним из высокоплавких геометрических изомеров 1,2-бис-(2,4,6-триметилциклогексил)этана. Жидкие продукты гидрирования (вероятнее всего смесь геометрических изомеров) застывают в виде стекла при температурах ~ —40°.

В связи с необычным поведением 2,4,6-триметилхлорбензила в условиях получения реактива Гриньяра следует остановиться на особенностях реакции метилированных галоидных бензилов с магнием, найденных в настоящей работе. Известно, что кратные связи, находящиеся в β-положении по отношению к атому галоида (например в галоидаллилах), резко усиливают подвижность галоида, что способствует куплированию радикалов в процессе получения магнийорганического комплекса. Аналогичным, правда, значительно более слабым, эффектом обладает и ароматическое ядро, также вызывающее ослабление связи углерод — галоид в галоидзамещенных бензилах [5]. Однако реакция хлорбензила с магнием протекает еще вполне удовлетворительно, и образование дибензила не превышает при этом 5—7%. В то же время введение метильных групп в бензольное ядро, и особенно в пара-положение, резко повышает подвижность галоида, что сразу же сказывается и на увеличении выхода продуктов побочной реакции — симметричных диарилэтанов [6]. В табл. 1 приведены количества получающихся диарилэтанов при взаимодействии некоторых замещенных хлорбензилов с магнием. Для сравнения приведены также значения относительных скоростей гидролиза в водно-спиртовой среде ряда метилзамещенных бензилхлоридов и бензальхлоридов [7, 8].

Таблица 1

Образование диарилэтанов и относительные скорости омыления бензилхлоридов и бензальхлоридов

Галоидопроизводные	Выход диарилэтана, %	Относительная скорость омыления бензилхлоридов	Относительная скорость омыления (соответствующего) бензальдихлорида
Бензилхлорид	5	1	1
Ортометилбензилбромид	10	4,4	2,2
Метаметилбензилхлорид	—	1,2	6,7
Параметилбензилбромид	50	7,7	74
2,5-Диметилбензилхлорид	10	—	—
2,4,6-Триметилбензилхлорид	95	—	800

Что же касается остальных галогенидов, использованных в настоящей работе, то, как и можно было ожидать, образование из них магнийорганических соединений и дальнейшие их реакции с кислородными компонентами протекали без заметных осложнений. Суммарная сводка син-

тезированных нами углеводородов, а также их основные свойства приведены в табл. 2.

Из различных свойств углеводородов, приведенных в табл. 2, несомненно наиболее интересными являются вязкостно-температурные характеристики углеводородов. Не имея здесь возможности подробно останавливаться на этих данных (соответствующее обсуждение является предметом статьи [10]), все же необходимо обратить внимание на значительно более высокую вязкость ароматических углеводородов, содержащих в ядре метильные радикалы, по сравнению с их монозамещенными изомерами. Различие это настолько велико, что в ряде случаев гидрирование, т. е. переход от ароматических углеводородов к гексаметиленовым, сопровождается заметным снижением вязкости соответствующих углеводородов, причем особенно резко эти изменения вязкости проявляются при пониженных температурах. В то же время как по данным настоящей работы, так и по многочисленным данным ранее опубликованных исследований [1], гидрирование монозамещенных ароматических углеводородов обычно сопровождается значительным увеличением вязкости.

Несомненный интерес представляет также оценка способности того или иного углеводорода к кристаллизации. Ранее уже было высказано предположение [9], что основным препятствием к кристаллизации некоторых органических соединений является их большая вязкость при пониженных температурах. Это свойство проявляется также и в способности некоторых углеводородов к значительным переохлаждениям. Иногда это препятствие удается обойти, получая заранее кристаллы углеводородов охлаждением их разбавленного раствора в изопропиловом спирте. Дальнейшая затравка этих кристаллов вызывает быструю кристаллизацию всего переохлажденного продукта. Именно таким путем были получены в кристаллическом виде углеводороды, приведенные в табл. 2 под номерами 4 и 6. Однако для большинства остальных, некристаллизующихся углеводородов и эта попытка не увенчалась успехом, так как при охлаждении спиртового раствора углеводороды выпадали в виде жидкости. В настоящее время еще невозможно заранее определить способность к кристаллизации того или иного углеводорода. Вопрос этот, очевидно, тесно связан с трудно поддающимся, a priori, определением температуры кристаллизации углеводорода на основании его строения и молекулярного веса.

Это связано с тем, что уже небольшие изменения в строении углеводородов, которые почти не оказывают влияния на его вязкостные свойства, в то же время в очень сильной степени отражаются на значении температуры кристаллизации. Так, например, синтезированный Шисслером [2], три(β-этилфенил)метан $[C_6H_5—C—C]_3C$ стеклуется при температуре ~ —30°, в то время как полученный в настоящей работе его ближайший гомолог, 1,5-дифенил, 3-бензилпентан $[C_6H_5—C—C]_2$-$C—C_6H_5$ прекрасно кристаллизуется при температуре +34°.

Все же следует иметь в виду, что некоторые закономерности в температурах кристаллизации, особенно среди углеводородов одного гомологического ряда, несомненно существуют. Так, в частности, полученные в настоящей работе данные о температурах кристаллизации 1,1-дифенилдодекана и 1,1-дициклогексилдодекана хорошо согласуются с прямо пропорциональной зависимостью между значениями температуры кристаллизации и молекулярным весом, характерной для α,α-дифенилалканов и α,α-дициклогексилалканов состава $C_{20}—C_{30}$.

Таблица 3

Свойства синтезированных углеводородов

Номер по пор.	Структурная формула	Брутто-формула	Т. кип., °С (0,5 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. застыв. (стеклования), °С	Вязкость в сантистоксах при				
							150°	100°	50°	0°	−20°
1	[illegible]	[illegible]	170	1,4481	0,7993	−0,3	0,92	1,87	5,2	20,0	—
2	[illegible]	[illegible]	177	1,4800	0,8528	−5,4	1,14	2,1	6,5	38,3	—
3	[illegible]	[illegible]	180	1,5035	0,8350	Ниже −60*	1,17	2,5	8,2	71,2	298
4	[illegible]	[illegible]	185	1,5238	0,9244	+10,6	1,20	2,60	9,1	113**	652**
5	[illegible]	[illegible]	170	1,4803	0,8758	+27,5	1,61	3,77	15,2	285**	—
6	[illegible]	[illegible]	175	1,4900	0,8940	+3,3	1,50	3,34	13,8	251**	1800**
7	[illegible]	[illegible]	185	1,5240	0,9[illegible]	Ниже −60*	1,20	2,32	7,1	65,3	301

Номер по пор.	Структурная формула	Брутто-формула	Т. кип., °С (0,5 [illegible])	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. застыв. (стеклования), °С	Вязкость в сантистоксах при				
							150°	100°	50°	0°	−20°
8	[illegible]	[illegible]	170	1,4703	0,8664	Ниже −60°*	1,58	3,0	15,2	230	1780
9	[illegible]	[illegible]	180	1,4971	0,8923	Ниже −60°*	1,35	2,67	9,2	133	710
10	[illegible]	[illegible]	181	1,5210	0,9237	−47,0	1,33	2,70	9,1	—	—
11	[illegible]	[illegible]	173	1,4840	0,8757	Ниже −60°*	1,88	4,00	15,3	215	1862
12	[illegible]	[illegible]	185	—	—	[illegible]		3,50	—	—	—
13	[illegible]	[illegible]	179	1,5030	0,9052	−30°	2,48	7,35	61,7	9020	—
14	[illegible]	[illegible]	180	1,5412	0,9060	−50°	1,80	3,57	15,1	315	4410
15	[illegible]	[illegible]	182	1,5158	0,9320	≈ −40*	1,94	5,19	29,5	—	—

Таблица 2 (продолжение)

Номер по пор.	Структурная формула	Брутто-формула	Т. кип., °С (0,5 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кристал. (т. стеклования), °С	Вязкость в сантипуазах при				
							150°	100°	50°	0°	—20°
16	—C—C—C—C—C—C—C—	$C_2\ H_{:2}$	186	1,5392	0,9663	Ниже —60*	1,56	3,28	12,4	165	1460
17	H —C—C—C—C—C—C—C— H	$C_{24}H_{44}$	184	1,4911	0,9016	—50*	2,12	5,28	30,4	803	17000
18	C —C—C—C— C_7	$C_{24}H_{34}$	184	1,5257	0,9223	—50	1,39	3,28	16,2	394	5430
19	C H —C—C—C— C_7 H C	$C_{24}H_{46}$	166	1,4741	0,8647	—60*	—	3,64	17,7	—	—
20	—C—C—C— —C C_7 C	$C_{24}H_{34}$	172	1,5300	0,9324	—40*	1,57	3,64	16,4	692	13000
21	H —C—C—C— —C C_7 C— H	$C_{24}H_{44}$	166	1,4770	0,8706	—60*	1,46	3,43	15,9	501	5860
22	C —C—C—C— —C C_6 C— C	$C_{24}H_{34}$	162	1,5347	0,9334	—25*	1,52	4,63	27,8	2660	146000
23	C H —C—C—C— —C C_6 C— H C	$C_{24}H_{46}$	151	1,4746	0,8652	—60*	1,39	3,34	17,3	646	11600

* Знаком отмечены образцы, застывающие в виде стекол.
** В переохлажденном состоянии.

В заключение следует упомянуть о том, что в настоящее время нами законочены и подготовлены к печати результаты исследования различных физико-химических свойств описанных выше углеводородов. Исследования эти касаются главным образом спектральных характеристик углеводородов в инфракрасной и ультрафиолетовой области, а также спектров комбинационного рассеяния. Подробно изучены также адсорбционные свойства углеводородов и их смесей в условиях хроматографического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез и описаны свойства двадцати трех новых углеводородов C_{24} смешанного строения.

2. Отмечены аномалии в температурно-вязкостных свойствах полиметилзамещенных бензольных производных, причем найдено, что ароматические углеводороды, содержащие в кольце несколько метильных групп, обладают значительно более высокой вязкостью, чем их монозамещенные изомеры.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
6. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Сергиенко, Л. Н. Квитковский, А. Л. Цедилина и А. А. Петров, Докл. АН СССР **120**, № 3, стр. 541 (1958).
2. R. Shiessler *et al.*, Proc. Amer. Petrol. Inst. **26**, III, 254 (1946).
3. F. Rossini *et al.*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **52**, 59 стр. (1954).
4. Г. Б. Равич, В. А. Вольнова и Т. Г. Цуринов, Изв. СФХА АН СССР **25**, 41 (1954).
5. J. Reichert, J. Newland, J. Amer. Chem. **45**, 3090 (1923).
6. А. Д. Петров, Е. П. Захаров и Т. Л. Краснова, Ж. общ. химии **29**, 49 (1959).
7. G. Loock, F. Asinger, Monatsh. Chem. **62**, 328 (1933).
8. R. Gaue, Ch. Ingold, J. Chem. Soc. **1928**, 1598.
9. С. Р. Сергиенко, Ю. А. Бедов и Л. В. Ратникова, Докл. АН СССР **102**, № 1, 101 (1955).
10. П. И. Санин, Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко и Е. А. Никитская, Ж. прикл. химии **23**, 919 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

С. С. НОВИКОВ, Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР и А. А. ДУДИНСКАЯ

КОНДЕНСАЦИЯ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

В литературе описано только одно соединение, содержащее в молекуле одновременно атомы хлора и нитрогруппу, полученное путем диенового синтеза, а именно аддукт гексахлорциклопентадиена и мета-нитростирола [1]. В то же время соединения такого типа могут представить значительный интерес с точки зрения физиологической активности [2]. Нам представлялось интересным изучить конденсацию гексахлорциклопентадиена с непредельными нитросоединениями. В качестве последних могут быть использованы соединения двух типов: $CH_2=CHR$ (где R, например, NO_2, $COOR'-NO_2$) и $NO_2CH=CHR''$ (где R'', например, H, алкил, арил, $COOCH_3$ CN). Наличие пространственно-объемистых атомов хлора в гексахлорциклопентадиене, особенно в пятом положении, затрудняет его конденсацию с филодиенами [3].

Как показали Тамелен и Тиде [4], нитро- и метильная группы в 1-нитропропилене-1 находятся в транс-положении по отношению друг к другу. Очевидно, это справедливо и в отношении других нитрофилодиенов типа $NO_2CH=CHR$. Протекание реакции диенового синтеза с такими филодиенами, вероятно будет затруднено. Учитывая эти факты, можно было предположить, что дизамещенные нитрофилодиены типа $NO_2CH=CHR$ будут вступать в конденсацию с гексахлорциклопентадиеном с очень большим трудом. Относительно монозамещенных нитрофилодиенов заранее можно было сказать, что они должны конденсироваться с гексахлорциклопентадиеном легче дизамещенных нитрофилодиенов, однако такая конденсация, вероятно, будет протекать с небольшой скоростью. Экспериментальные данные полностью подтвердили наши предположения.

При нагревании раствора нитроэтилена и гексахлорциклопентадиена в хлорбензоле при 100—102° в течение 14 час. был получен с хорошим выходом 3-нитро-1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]гептен-5.

$$C_5Cl_6 + CH_2=CH-NO_2 \rightarrow C_5Cl_4(CCl_2)CH_2CH-NO_2 \qquad (1)$$

Также хорошие выходы соответствующих аддуктов были получены при многочасовом (10—28) нагревании гексахлорциклопентадиена с 2-нитроэтиловым, 2,2-динитропропиловым, 2,2,2-тринитроэтиловым и 2,4,6-тринитрофениловым эфирами акриловой кислоты:

$$C_5Cl_6 + CH_2{=}CHCOOR' \longrightarrow \text{(аддукт: Cl, Cl, Cl, Cl, } CCl_2\text{, } COOR'\text{)} \qquad (2)$$

где $R' = -CH_2CH_2NO_2$, $-CH_2C(NO_2)_2CH_3$, $-CH_2C(NO_2)_3$, $-C_6H_2(NO_2)_3$ (2,4,6-тринитрофенил).

В противоположность этому все наши попытки ввести в реакцию с гексахлорциклопентадиеном 1-нитропропилен-1, 2-нитропропилен-1, ω-нитростирол, метиловый эфир β-нитроакриловой кислоты и нитрил β-нитроакриловой кислоты оказались безуспешными. При нагревании компонентов как в растворителях (хлорбензол, толуол, ледяная уксусная кислота, пропионитрил), так и без растворителя, а также в присутствии катализатора — Cl_3CCOOH — даже в течение 20—30 час. диен количественно возвращался обратно.

Полученные нами аддукты, содержащие атомы хлора и нитрогруппы, мы решили испытать на инсектицидную активность, так как известно, что многие аддукты, синтезированные на основе гексахлорциклопентадиена, а также ряд соединений, содержащих в молекуле одновременно атом хлора и нитрогруппу, являются инсектицидами. При проверке* оказалось, что все полученные аддукты обладают инсектицидной активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация гексахлорциклопентадиена с нитроэтиленом. Раствор 7,3 *г* (0,1 *М*) нитроэтилена, 9,03 *г* (0,033 *М*) гексахлорциклопентадиена и небольшое количество пирогаллола в 10 *мл* хлорбензола и 1 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревали с обратным холодильником при температуре 100—102° в течение 14 час. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме (12—15 *мм* рт. ст.), а непрореагировавший гексахлорциклопентадиен отгоняли с паром. Остаток при стоянии закристаллизовался. Выход 8,4 *г* (73% от теорет.). После перекристаллизации из водного метанола (1 часть метанола на 2 части воды); т. пл. 160—161,5°. Найдено: С 24,94; 25,05; Н 1,01; 1,27; N 4,21; 3,97; Cl 61,39; 61,14%. $C_7H_3NO_2Cl_6$. Вычислено: С 24,27; Н 0,867; N 4,04; Cl 61,56%,

Конденсация гексахлорциклопентадиена с 2-нитроэтиловым эфиром акриловой кислоты. Раствор 2,5 *г* (0,017 *М*) 2-нитроэтилового эфира акриловой кислоты, 4,7 *г* (0,017 *М*) гексахлорциклопентадиена и небольшого количества пирогаллола в 10 *мл* хлорбензола кипятили с обратным холодильником в течение 21 час. После окончания реакции легкокипящие вещества отгоняли в вакууме (12—15 *мм* рт. ст.). Остаток при охлаждении закристаллизовался. Вес полученного аддукта 6,4 *г* (89% от теорет.). После перекристаллизации из водного спирта (1 часть воды на 2 части спирта) т. пл. 93—94°. Продукт конденсации (II) [$R'=CH_2CH_2NO_2$] растворим в эфире, спирте, бензоле, хлороформе, в изопропиловом спирте; не растворим в воде. Найдено: С 28,78; 28,78; Н 1,81; 1,82; Cl 50,29; 50,29%. $C_{10}H_7NO_4Cl_6$. Вычислено: С 28,70; Н 1,67; Cl 50,88%.

Конденсация гексахлорциклопентадиена с 2, 4, 6-тринитрофениловым эфиром акриловой кислоты. Смесь 12,55 *г* (0,046 *М*) гексахлорциклопентадиена, 13,0 *г* (0,046 *М*) 2,4,6-тринитрофенилового эфира акриловой кислоты и небольшого количества пирогаллола нагревали при 100—

* Токсикологические испытания проводились Н. М. Пермяковой.

110° и перемешивании в течение 28 час. После окончания реакции непрореагировавший диен отгоняли с паром (1,93 *г*). Смолистый остаток отделили от воды, растворили в эфире; эфирный раствор сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира в вакууме оставшееся масло закристаллизовалось. Получено 16,6 *г* (65% от теорет.) (II) [$R'=2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2$]; т. пл. 116,5—117,5° (из изопропилового спирта). Аддукт растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе, не растворим в петролейном эфире и в воде. Найдено: C 31,58; 31,32; H 1,25; 1,20; Cl 37,06; 36,86%. $C_{14}H_4O_8N_3Cl_6$. Вычислено: C 32,19; H 0,89; Cl 38,30%.

Конденсация гексахлорциклопентадиена с 2,2-динитропропиловым эфиром акриловой кислоты. Смесь 5, 46 *г* (0,02 *М*) гексахлорциклопентадиена, 4,08 *г* (0,02 *М*) 2,2-динитропропилового эфира акриловой кислоты и небольшого количества пирогаллола нагревали при 100—110° при перемешивании в течение 10 час. При охлаждении реакционная масса закристаллизовалась. Получено 9,5 *г* (~100% от теорет.) (II) [$R''=CH_2C(NO_2)_2CH_3$]. После перекристаллизации из спирта т. пл. 114—115°. Аддукт растворим в эфире, бензоле, при нагревании в спирте; не растворим в воде. Найдено: C 27,97; 27,29; H 1,76; 1,80; Cl 44,60; 44,56%. $C_{11}H_8O_6N_2Cl_6$. Вычислено: C 27,67; H 1,67; Cl 44,65%.

Конденсация гексахлорциклопентадиена с 2,2,2-тринитроэтиловым эфиром акриловой кислоты. Раствор 5,35 *г* (0,019 *М*) гексахлорциклопентадиена, 4,6 *г* (0,019 *М*) 2,2,2-тринитроэтилового эфира акриловой кислоты и небольшого количества пирогаллола в 15 *мл* хлорбензола кипятили с обратным холодильником в течение 20 час. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме (12—15 *мм* рт. ст.), а непрореагировавший диен отгоняли с паром. Смолистый остаток отделили от воды, растворили в эфире; эфирный раствор сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира оставшееся масло закристаллизовалось при долгом стоянии. Получено 7,2 *г* (72% от теорет.) (II) [$R'=CH_2C(NO_2)_3$]. Продукт конденсации хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле, в изопропиловом спирте; не растворим в воде. Для очистки аддукт растворялся в кипящем водном спирте или гексане и выпадал в виде масла, которое кристаллизовалось при стоянии; т. пл. 55—57°. Найдено: Cl 41,62; 41,31%. $C_{10}H_5O_8N_3Cl_6$. Вычислено: Cl 41,92.

ВЫВОДЫ

1. Проведена реакция гексахлорциклопентадиена с ненасыщенными нитросоединениями и впервые получен ряд соответствующих аддуктов.
2. Высказано и подтверждено предположение о существовании пространственных затруднений в реакции диенового синтеза гексахлорциклопентадиена с ненасыщенными нитросоединениями типа $RCH=CH_2$ и $NO_2CH=CHR''$.
3. Синтезированные аддукты обладают инсектицидной активностью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. B. Polen, M. Kleiman, H. G. Fechter, пат. США 2673172; Chem. Abshs, 48, 8472 (1954).
2. W. Perkow. Die Insektizide, Heidelberg, 1956, 330—337.
3. E. T. McBee, J. D. Jddl, C. W. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4375 (1955).
4. E. E. Tamelen, R. J. Thiede, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2615 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ НА ТРЕХЗАМЕЩЕННОМ ФОСФАТЕ КАЛЬЦИЯ И ЕГО ДЕЗАКТИВИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Доступный и дешевый трехзамещенный фосфат кальция получает все большее признание как активный и селективно действующий, стабильный и легко регенерируемый катализатор реакций гидролиза [1] и гидратации [2]. Дегидратация спиртов на этом катализаторе также протекает с большой скоростью и весьма селективно [3].

В настоящей работе более полно изучалось влияние положения ОН-группы в молекуле спирта на кинетику реакции. На фосфате кальция, как и на других катализаторах, наиболее легко дегидратируется третичный бутиловый спирт, затем следуют вторичные — циклогексанол и изопропиловый спирт, а наиболее трудно дегидратируется — этиловый. Образующиеся в присутствии этого катализатора олефиновые углеводороды не изомеризуются и не крекируются. Так, содержание изобутилена в газообразных продуктах реакции дегидратации третичного бутилового спирта составило 98—99%. В реакции дегидратации циклогексанола образуется только циклогексен, продукты изомеризации (метилциклопентены) и необратимого катализа (бензол, циклогексан) отсутствовали.

Вычисленная из экспериментальных данных энергия активации реакции дегидратации этилового спирта значительно больше энергии активации дегидратации изопропилового и третичного бутилового спиртов. При равных величинах энергий активаций (E) значение предэкспоненциального множителя (K_0) в реакции дегидратации третичного бутилового спирта больше, чем дегидратации вторичного пропилового спирта. При близких значения E величина K_0 реакции дегидратации циклогексанола почти на два порядка выше, чем в реакции дегидратации этилового спирта. Диизопропиловый эфир дегидратируется труднее, чем изопропиловый спирт, и K_0 этой реакции примерно в 2 раза меньше, тогда как их энергии активации близки между собой.

Ранее предположено, что активность фосфатного катализатора обусловлена его кислой природой [1]. Действительно, в присутствии оснований (едкой щелочи, триэтиламина, пиридина) активность фосфатного катализатора в реакциях гидролиза простых виниловых эфиров резко снижается [4]; после обработки поташом [3] или едкой щелочью [5] он терял также активность в реакции дегидратации этилового спирта. В настоящей работе изучалось влияние органических оснований на кинетику реакций дегидратации спиртов в присутствии фосфатного катализатора. Естественно, что при отравлении катализатора азотистыми основаниями величина энергии активации реакции, а следовательно и природа активной поверхности катализатора, не изменяются. Уменьшается лишь величина K_0, характеризующая концентрацию участков катализатора, активных в исследуемой реакции. Дезактивирующее действие триэтиламина значительно эффективнее действия более слабого

основания — пиридина. Отравляющее действие триэтиламина и уменьшение K_0 указывают на адсорбционное вытеснение им спирта. Эти факты подтверждают предположение о кислой природе фосфатного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточных условиях. Спирты с постоянной скоростью подавались в реакционную трубку при помощи автоматического дозера [6]. Диаметр трубки — 18 *мм*, объем катализатора 10 *мл* (5,9 *г*), размер зерен 2×1 *мм*. Катализатор приготовлялся из хлористого кальция и диаммонийфосфата; после уменьшения зерен катализатора его активность не изменялась. Температура измерялась при помощи термопары, горячий спай которой помещался в слое катализатора и регулировалась с точностью ±1°. Константы использованных спиртов приведены в табл. 1. Жидкие продукты реакции дегидратации этилового спирта собирались в ловушке, которая охлаждалась до —50°, а в

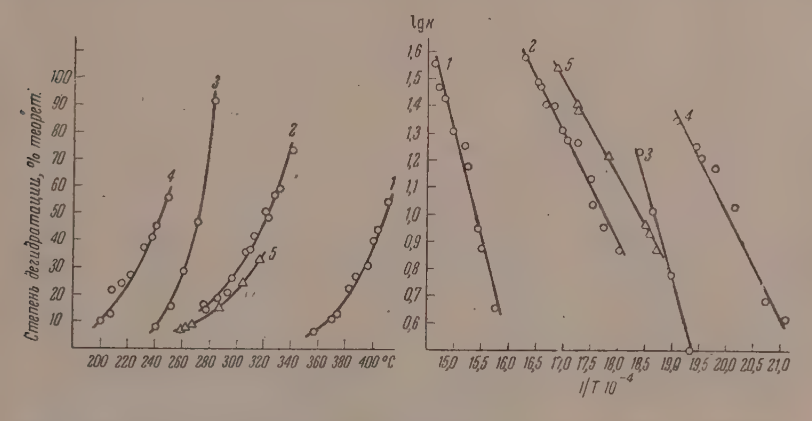
Таблица 1

Кинетика дегидратации этилового, изопропилового и трет. бутилового спиртов

Дегидратируемый спирт, его константы	Скорость пропускания, *мл/мин*	Температура, °С	Скорость образования олефинов, *мл/мин* (*m*)	Степень превращения спирта в олефин, %	Энергия активации, *ккал/М* (*E*)	Предэкспоненциальный множитель, K_0
95%-ный этиловый спирт	0,177	359	4,5	6,8	34,2	$3,4 \cdot 10^{12}$
d_4^{20} 0,8044	0,177	371	7,5	11,4		
	0,177	374	9,0	13,6		
	0,177	383	15,1	22,9		
	0,177	388	17,6	26,8		
	0,177	395	20,2	30,6		
	0,177	402	26,2	40,0		
	0,177	405	28,8	43,6		
	0,177	412	36,0	54,6		
Изопропиловый спирт	0,177	278	7,5	14,4	18,3	$1,3 \cdot 10^{8}$
Т. кип. 81,0—81,5° (750 *мм*)	0,177	288	9,1	17,5		
d_4^{20} 0,7877	0,177	294	11,0	21,2		
n_4^{20} 1,3778	0,177	293	13,6	26,2		
	0,177	307	18,6	35,8		
	0,177	311	19,0	36,8		
	0,177	314	21,7	41,8		
	0,177	322	26,2	50,4		
	0,177	323	25,3	48,6		
	0,177	329	29,5	56,7		
	0,177	331	30,5	58,6		
	0,177	340	38,0	73,0		
Трет.бутиловый спирт	0,167	200	4,1	10,2	18,0	$7,8 \cdot 10^{8}$
Т. кип. 80—81,5° (745 *мм*)	0,167	208	5,0	12,5		
d_4^{20} 0,7872	0,167	223	10,8	27,0		
n_4^{20} 1,3876	0,167	232	15,1	37,7		
	0,167	239	16,3	40,8		
	0,167	242	18,1	45,2		
	0,167	250	22,4	56,0		

опытах с другими спиртами охлаждалась льдом. Газообразные продукты реакций собирались в газоизмерительной бюретке над насыщенным раствором поваренной соли; их состав определялся методом газовой хроматографии на силикагеле (газоноситель — двуокись углерода). В опытах с изопропиловым спиртом, диизопропиловым эфиром и трет. бутиловым спиртом методом бромирования [7] определялись также количества олефиновых углеводородов, растворенных в катализате. Особенно много олефина растворялось в катализате при малых степенях превращения, так как растворимость олефина сильно зависит от содержания в катализате воды. Катализатор проявил высокую стабильность, и результаты опытов хорошо воспроизводились. После каждой серии опытов в присутствии аминов катализатор регенерировался обработкой воздуха в течение 2 час. при 400°.

Кинетика дегидратации спиртов различной структуры. Результаты опытов по дегидратации этилового, изопропилового и трет.бутилового спиртов, циклогексанола и диизопропилового эфира представлены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1. На фиг. 1 в левой части изображена зависимость



Фиг. 1. Кинетика дегидратации спиртов и диизопропилового эфира на фосфатном катализаторе:

1 — этиловый спирт; *2* — изопропиловый спирт; *3* — циклогексанол; *4* — трет.бутиловый спирт; *5* — диизопропиловый эфир

степени превращения от температуры, а в правой — выполнимость уравнения Аррениуса в кинетике исследованных реакций. Температура, при которой на этом катализаторе начинается дегидратация этилового спирта, примерно на 100° выше температуры дегидратации изопропилового спирта и циклогексанола и на ~150° выше температуры разложения трет.бутилового спирта. Для характеристики легкости дегидратации спиртов различной структуры можно сопоставить температуры, при которых достигается их 10- и 40%-ное превращение. Для трет.бутилового спирта такие степени дегидратации достигаются при 200 238°, для циклогексанола — при 244 и 270°, для изопропилового спирта — при 264 и 316°, для этанола — при 368 и 402°. Из приведенных данных видно, что наиболее легко дегидратируется трет.бутиловый спирт, затем следуют вторичные спирты — циклогексанол и изопропиловый спирт. Более трудно отщепляется вода от первичного спирта — этилового.

Таким образом, скорости дегидратации первичных, вторичных и третичных спиртов на фосфате кальция располагаются в той же последовательности, что и на других катализаторах этих реакций [8]. Исследование показало, что в газообразных продуктах реакций дегидратации

Таблица 2

Кинетика дегидратации диизопропилового эфира и циклогексанола

Дегидратируемое соединение, его константы	Скорость пропускания, *мл/мин*	Температура, °C	Скорость образования олефинов, *мл/мин* (*m*)	Степень превращения в олефин, %	Энергия активации, *ккал/моль* (*E*)	Предэкспоненциальный множитель (K_0)
Диизопропиловый эфир	0,326	260	7,4	7,0	15,8	$2{,}3\cdot10^{7}$
Т. кип. 68—68,5°	0,326	264	8,7	8,2		
(750 *мм*)	0,326	268	9,4	8,9		
d_4^{20} 0,7261	0,326	286	16,7	15,8		
n_D^{20} 1,3687	0,326	307	25,0	23,6		
	0,326	307	24,6	23,2		
	0,326	319	35,0	33,0		
Циклогексанол	0,177	242	3,1*	8,2	32,0	$1{,}4\cdot10^{14}$
Т. пл. 22,5°	0,177	252	6,0	15,8		
n_D^{24} 1,4656	0,177	262	10,2	28,4		
	0,177	271	17,5	46,5		
	0,177	284	34,6	91,0		

* В пересчете на газообразный.

изопропилового и трет.бутилового спиртов содержится соответственно 99% пропилена и 98—99% изобутилена.

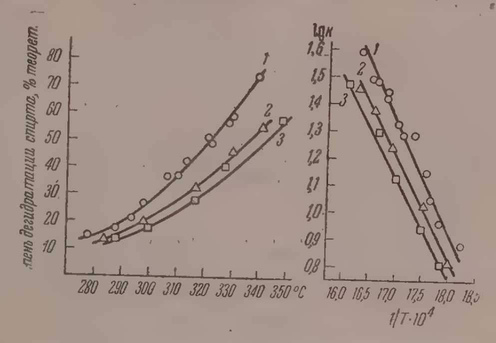
Известно, что получение циклогексена путем дегидратации циклогексанола на твердых катализаторах часто осложняется реакциями необратимого катализа циклогексена и его изомеризации в метилциклопентен [9]. Анализ полученных в наших опытах катализатов показал, что единственным продуктом реакции является циклогексен (т. кип. 82—83°; n_D^{20} 1,4448; d_4^{20} 0,8105), выход которого уже при 284° достиг 91%. Как видим, фосфатный катализатор проявляет высокую селективность действия в реакциях дегидратации спиртов.

Скорость реакции измерялась по скорости образования олефиновых углеводородов (m). Энергия активации (E) вычислялась по уравнению Аррениуса. Специальными опытами было установлено, что в интервале объемных скоростей пропускания спиртов от 9 до 12 *мл/час* скорость образования олефиновых углеводородов остается постоянной. Следовательно, скорость реакции не зависит от концентрации спирта; реакция протекает по нулевому порядку и скорость образования олефиновых углеводородов может рассматриваться как константа скорости реакции.

Из фиг. 1 видно, что уравнение Аррениуса хорошо выполняется для всех изученных реакций. Вычисленные энергии активации реакций приведены в табл. 1. Энергия активации реакции дегидратации для изопропилового спирта, т. е. при замещении водорода у α-углеродного атома на CH_3-группу, сильно снижается — на 15,9 *ккал/М*. Однако энергия активации дегидратации вторичного спирта другой структуры — циклогексанола — всего на 2,2 *кал/М* меньше энергии активации разложения этилового спирта. Энергия активации дегидратации трет.бутилового спирта такая же, как и для изопропилового спирта. Величины энергии активации реакции дегидратации этилового спирта, полученные в настоящей работе и в [2], близки между собой. Что касается величин энергий активации реакций дегидратации пропиловых и бутиловых спиртов, то они отличаются от вычисленных в [3], так как в последней работе не учитывались количества образовавшихся олефинов, растворенных в катализате. Значение этой поправки видно из того, что, например, в наших опытах при малых степенях превращения трет.бутилового

спирта изобутилен вообще не выделялся, а полностью растворялся в катализате. Как видно из фиг. 1, дегидратация диизопропилового эфира протекает медленнее, чем изопропилового спирта. Аналогичное этому наблюдалось в [3]: диэтиловый эфир разлагается с меньшей скоростью, чем этиловый спирт.

Дезактивирование катализатора органическими основаниями. Органические основания в определенных количествах добавлялись к спиртам и вместе с ними пропускались над катализатором. Используемые амины имели следующие константы: пиридин, т. кип. 114—115° (752 *мм*); d_4^{20} 0,9775; n_D^{20} 1,5088; триэтиламин, т. кип. 89—89,5° (752 *мм*); d_4^{20} 0,7260; n_D^{20} 1,4005.



Фиг. 2. Кинетика дегидратации изопропилового спирта:

1 — в отсутствие триэтиламина; *2* — в присутствии 1,28% вес. триэтиламина; *3* — в присутствии 6,4% вес. триэтиламина

Данные по дегидратации изопропилового спирта, содержащего 1,28 и 6,4% триэтиламина, представлены в табл. 3 и на фиг. 2. Из табл. 3 и фиг. 2 следует, что присутствие в зоне реакции небольших количеств триэтиламина вызывает снижение активности катализатора на 25—30%. Однако дальнейшее пятикратное повышение концентрации триэтиламина в спирте оказывает уже меньшее влияние на скорость реакции. Дезактивирующее действие триэтиламина обусловлено адсорбционным вытеснением спирта амином с активной поверхности катализатора. Дезактивированный катализатор быстро восстанавливает свою активность, если через него в условиях реакции пропустить чистый изопропиловый спирт. Это указывает на обратимый характер адсорбции триэтиламина на катализаторе.

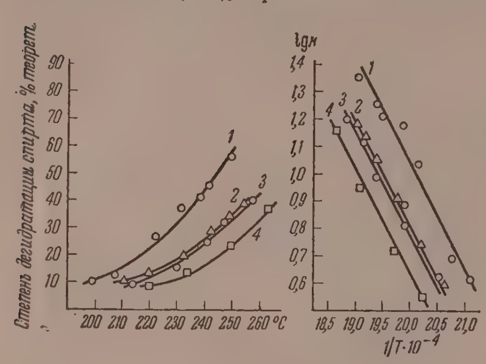
Таблица 3

Кинетика дегидратации изопропилового спирта на катализаторе, дезактивированном триэтиламином

Скорость пропускания смеси спирта и триэтиламина — 0,177 *мл/мин*

Содержание триэтиламина в спирте		Температура, °С	Скорость образования пропилена, *мл/мин* (*m*)	Степень превращения спирта в пропилен, %	Энергия активации, *ккал/моль* (*E*)	Предэкспоненциальный множитель (K_0)
%	молярное отношение спирт/амин					
1,28	130	284	6,7	13,0	18,0	7,9·10⁷
1,28	130	298	10,6	20,5		
1,28	130	318	17,3	33,2		
1,28	130	331	23,4	45,2		
1,28	130	342	28,2	54,2		
1,28	130	351	32,7	63,0		
6,4	26	288	6,6	13,5	17,0	2,8·10⁷
6,4	26	300	8,7	18,0		
6,4	26	317	13,4	27,4		
6,4	26	328	19,7	40,0		
6,4	26	349	28,0	57,0		

В табл. 4 и на фиг. 3 приведены результаты опытов по дезактивированию фосфатного катализатора триэтиламином и пиридином в реакции дегидратации трет.бутилового спирта. В присутствии 1,29% триэтиламина степень дегидратации спирта при 240° снизилась почти в два раза, а в опыте с 6,45% триэтиламина — в 2,5—3 раза. Таким образом, при одной и той же концентрации триэтиламина скорость реакции дегидратации трет.бутилового спирта снижается значительно сильнее, чем в реакции разложения изопропилового спирта. По-видимому, это объясняется тем, что молекула спирта с разветвленным углеводородным радикалом претерпевает более сильное адсорбционное вытеснение. Пиридин значительно слабее дезактивирует катализатор: 6,45% пиридина в спирте оказывают примерно такой же дезактивирующий эффект, как и 1,29% триэтиламина. Различие в дезактивирующем действии пиридина и триэтиламина обусловлено тем, что последний является более сильным основанием и сильнее адсорбируется катализатором. Из фиг. 2 и 3 видно, что уравнение Аррениуса выполняется и в реакциях дегидратации изопропилового и трет.бутиловых спиртов в присутствии каталитических ядов — аминов. Близость энергий активаций реакций на активном и дезактивированном катализаторе указывает на однородность его активных участков.



Фиг. 3. Кинетика дегидратации трет. бутилового спирта:

1 — в отсутствие аминов; 2 — в присутствии 1,29% вес. триэтиламина; 3 — в присутствии 6,45% вес. триэтиламина; 4 — в присутствии 6,45% пиридина

Таблица 4

Кинетика дегидратации трет. бутилового спирта на катализаторе, дезактивированном триэтиламином и пиридином

(скорость пропускания смеси спирта и амина — 0,167 *мл/мин*)

Содержание амина в спирте: амин	%	молярное отношение спирт/амин	Температура, °С	Скорость образования изобутилена, *мл/мин* (*m*)	Степень превращения спирта в изобутилен, %	Энергия активации, *ккал/М* (*E*)	Предэкспоненциальный множитель, (K_0)
Триэтиламин	1,29	105	211	4,0	10,0	17,2	$2{,}2\cdot10^8$
»	1,29	105	221	5,5	14,1		
»	1,29	105	233	8,2	20,5		
»	1,29	105	243	11,5	28,8		
»	1,29	105	249	13,6	34,0		
»	1,29	105	255	15,4	38,6		
Триэтиламин	6,45	21,4	220	3,6	9,5	17,1	$1{,}2\cdot10^8$
»	6,45	21,4	234	5,3	14,0		
»	6,45	21,4	250	8,9	23,4		
»	6,45	21,4	263	14,1	37,2		
Пиридин	6,45	17,1	214	4,0	10,5	16,8	$1{,}3\cdot10^8$
»	6,45	17,1	230	6,5	17,0		
»	6,45	17,1	242	9,7	25,5		
»	6,45	17,1	248	12,7	33,4		
»	6,45	17,1	258	15,7	41,3		

ВЫВОДЫ

1. Легкость дегидратации спиртов на трехзамещенном фосфате кальция возрастает в ряду:

Этиловый спирт < изопропиловый спирт < циклогексанол < трет.бутиловый спирт

2. Вычислены энергии активации реакций дегидратации, которые оказались одинаковыми для изопропилового и трет.бутилового спиртов (18 *ккал/М*) и значительно выше для этилового спирта и циклогексанола (34 и 32 *ккал/М*).

3. Дегидратация спиртов на фосфатном катализаторе протекает весьма селективно: газообразные продукты реакций представляют собой олефины высокой чистоты (98—99%). Образующийся при дегидратации циклогексанола циклогексен не содержит продуктов его изомеризации и перераспределения водорода.

4. Примеси органических оснований в спирте снижают активность катализатора. Дезактивирующее действие триэтиламина значительно больше, чем пиридина. Это подтверждает предположение о кислой природе активности фосфатного катализатора.

5. Энергия активации реакции на катализаторе, отравленном органическим основанием, такая же, как и на активном, что указывает на однородность его активных участков.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. V. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1328; **1958**, 145.
2. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1264.
3. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 164.
4. Л. Х Фрейдлин и В. З. Шарф, Докл. АН СССР **124**, № 4, 849 (1959).
5. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 2042 (1959).
6. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Заводск. лаборатория, № 2, 244 (1950).
7. К. Бауер, Анализ органических соединений, ИЛ, М., 1953, стр. 19.
8. H. Dohse, Z. phys. Chem. (B), Bodenstein-Festband, 533 (1931); И. Ададуров и П. Крайний, Ж. общ. химии **5**, 1121 (1934); А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии **12**, 245 (1938).
9. М. П. Масина, Ж. общ. химии **7**, 2128 (1936); Х. И. Арешидзе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 178.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. КИРГИНЦЕВ

ОБ ОГРАНИЧЕНИЯХ, НАКЛАДЫВАЕМЫХ УСЛОВИЯМИ СТАБИЛЬНОСТИ НА ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ СОСТАВА

Если раствор находится в равновесии при постоянных температуре и давлении, то условием стабильности равновесия является условие

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_2^2} > 0. \tag{1}$$

Здесь Z — изобарно-изотермический потенциал; x_1 и x_2 — мольные доли первого и второго компонентов в растворе. Условие (1) накладывает определенные ограничения на зависимость коэффициентов активности от состава раствора. Рассмотрим эти ограничения. На кривых, выражающих зависимость коэффициентов активности от состава раствора, иногда встречаются экстремумы. Впервые это было обнаружено Скетчардом и Раймондом для системы хлороформ — этанол [1] и было подтверждено в работе Рока и Шредера [2]. Однако это не единственная система с экстремумами коэффициентов активности. Для других систем также наблюдаются подобные факты [3, 4].

Первое из условий (1) запишем в развернутой форме. Химические потенциалы первого и второго компонентов в растворе неэлектролитов имеют вид:

$$\mu_1 = \mu_{10} + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1, \tag{2}$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + RT \ln \gamma_2 + RT \ln x_2, \tag{3}$$

где μ и γ — химический потенциал и коэффициент активности соответствующего компонента. Поскольку

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}, \tag{4}$$

то с учетом (2) и (3) после некоторых преобразований находим

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \frac{1}{x_1 \cdot x_2}. \tag{5}$$

Условие (1) для первого компонента можно записать так

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \frac{1}{x_1 \cdot x_2} > 0. \tag{6}$$

Пусть на кривой зависимости коэффициента активности от состава имеются два экстремума. Из уравнения (6) следует, что на этой кривой должна быть по крайней мере одна точка перегиба, т. е.

$$\frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial x_1^2} = 0 \tag{7}$$

Если экстремумы коэффициента активности располагаются слева и справа от абсциссы $x_1 = x_2 = 0{,}5$, то наличие точки перегиба может привести к противоречию с начальным условием (1). Последнее всегда будет иметь место, если коэффициенты активности в разбавленном растворе существенно отличаются от единицы. Следовательно, наличие двух экстремумов коэффициента активности указывает на близость расслоения раствора.

Условия стабильности накладывают также ограничения и на граничный ход коэффициентов активности. Уравнение Гиббса-Дюгема для бинарных растворов может быть записано в такой форме

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}. \tag{8}$$

Это уравнение допускает шесть видов зависимости коэффициентов от состава при граничных условиях, что вообще для парциальных мольных величин было показано Кричевским и Казарновским [5], а для коэффициентов активности этот вопрос рассмотрен в работах [6, 7]. Для пятого и шестого типов граничного хода коэффициентов активности по Эберту и Колеру

$$\lim_{x_2\to 0}\left|\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right| = +\,\text{const}\,, \tag{9}$$

$$\lim_{x_2\to 0}\left|\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right| = +\,\infty. \tag{10}$$

Если мы запишем условие стабильности в виде

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} > 0, \tag{11}$$

то из (2) получим

$$-\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + \frac{1}{x_1} > 0 \tag{12}$$

или

$$\lim_{x_2\to 0}\left|\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right| + 1 > 0\,. \tag{13}$$

Из уравнения (13) мы видим, что $\lim_{x_2\to 0}\left|\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right|$ не может иметь бесконечно большого значения (т. е. шестой тип не может существовать, поскольку он противоречит условиям стабильности) и что он должен быть меньше единицы (т. е. на пятый тип накладываются ограничения).

ВЫВОДЫ

1. Два экстремума на кривых зависимости коэффициентов активности от состава, находящиеся правее и левее абсциссы $x_1=x_2=0{,}5$, указывают на близость расслоения раствора.

2. Шестой тип граничного хода коэффициентов активности противоречит условиям стабильности, а на пятый тип накладываются ограничения.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
26. I. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Scatchard, C. L. Raymond, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1278 (1938).
2. H. Röck, W. Schröder, Z. phys. Chem., N. F., 9, 277 (1956).
3. R. L. Denyer, F. Y. Fidler, R. A. Lowry, Industr. and Engng. Chem. 41, 2727 (1949).
4. H. Steinhauser, R. White, Industr. and Engng. Chem. 41, 2912 (1949).
5. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.— Л., 1952.
6. L. Ebert, F. Kohler, Monatsh. Chem. 84, 181 (1953).
7. A. Huber, Monatsh. Chem. 84, 372 (1953).

Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕГИДРОМОРФОЛИНОВ ИЗ β-ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Первоначально для получения дегидроморфолинов был выбран путь, который можно изобразить следующей схемой:

$$RR'C(OCH_2CH_2CN)COCH_3 \rightarrow RR'C(OCH_2CH_2CONH_2)COCH_3 \xrightarrow{NaOBr} \text{2-}R\text{-2-}R'\text{-3-}CH_3\text{-дегидроморфолин}$$

(I) (II)

Однако при обработке полученного кетоамида (I) ($R=R^1=CH_3$) гипобромитом натрия был выделен только бромоформ. После этого было решено исследовать другие пути получения дегидроморфолинов.

При действии гидразингидрата на кетоэфиры (III) образуются гидразонгидразиды (IV), которые при взаимодействии с азотистой кислотой превращаются в кетоазиды (V) [1], а последние легко реагируют со спиртами, давая кетоуретаны (VI), гидролиз которых $Ca(OH)_2$ (1) приводит к дегидроморфолинам (II).

$$RR'C(OCH_2CH_2COOR'')COCH_3 \text{ (III)} \xrightarrow{H_2NNH_2} RR'C(OCH_2CH_2CONHNH_2)C(=NNH_2)CH_3 \text{ (IV)} \xrightarrow{2HNO_2} RR'C(OCH_2CH_2CON_3)COCH_3 \text{ (V)} \xrightarrow{R'''OH}$$

$$\xrightarrow{R'''OH} RR'C(OCH_2CH_2NHCOOR''')COCH_3 \text{ (VI)} \xrightarrow{Ca(OH)_2} \text{(II)}$$

Кроме того, показана возможность получения дегидроморфолинов (II) еще двумя путями: 1) обработкой эфиров (VII) гидроксиламином, p-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ [2], гидратацией образующихся уретанов (VIII) и гидролизом кетоуретанов (VI) в (II); 2) гидратацией уретанов (VIII) (полученных другим путем [3]) в (VI) с последующим гидролизом в (II):

$$RR'C(OCH_2CH_2COOR'')C\equiv CH \text{ (VII)} \longrightarrow RR'C(OCH_2CH_2NHCOOR''')C\equiv CH \text{ (VIII)} \xrightarrow{H_2O} \text{(VI)} \xrightarrow{Ca(OH)_2} \text{(II)}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение кетоамида (I) ($R=R'=CH_3$). а) К смеси 400 *мл* 40%-ной H_2O_2 и 4 *мл* 40%-ного водного раствора KOH прибавляют при перемешивании 35 *г* β-цианэтилового эфира диметилацетилкарбинола (т. кип 96—97° при 18 *мм*) [4] в течение 30 мин. Температура постепенно поднимается до 50°, а затем начинает падать. Реакционную массу перемешивают 1 час при 50°, охлаждают, насыщают поташом, экстрагируют этилацетатом и разгоняют. Получают 30,2 *г* кетоамида (I) с т. кип. 176—179° (6 *мм*). Найдено: N 8,20; 8,23%. $C_8H_{15}NO_3$. Вычислено: N 8,09%.

б) Смесь 14,5 *г* амида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (т. пл. 51—52°) [5], 25 *мл* воды и 1 *г* сернокислой ртути перемешивают 3 часа при 90—95°, прибавляют 1 *г* сернокислой ртути и перемешивают еще 2 часа при 95°. Реакционную массу насыщают поташом и экстрагируют этилацетатом. Получают 9,2 *г* кетоамида (I) с т кип 178—182° (8 *мм*).

Получение 2,2,3-триметил-3,4-дегидроморфолина (II) ($R=R'=CH_3$). а) К раствору 57 *г* эфира (III) ($R=R'=R''=CH_3$) [6] в 120 *мл* абсолютного спирта прибавляют 35 *г* гидразингидрата, причем наблюдается разогревание смеси. Смесь кипятят 10 час. и отгоняют легкокипящие вещества в вакууме. Получают 61 *г* гидразонгидразида (IV)

($R=R'=CH_3$). К раствору 61 *г* ($R=R'=CH_3$) в 110 *мл* воды при 10—15° прибавляют раствор 51 *мл* концентрированной серной кислоты в 225 *мл* воды, а затем 200 *мл* эфира. К смеси при 8—10° и энергичном перемешивании прибавляют раствор 42 *г* нитрита натрия в 120 *мл* воды. Эфирный слой отделяют, водный слой трижды экстрагируют эфиром, объединенные эфирные растворы сушат сульфатом магния. Высушенный раствор кетоазида (V) ($R=R'=CH_3$) в эфире прибавляют к 225 *мл* абсолютного спирта, эфир отгоняют, а спиртовой раствор кипятят 8 час. Спирт отгоняют, получают 22 *г* кетоуретана (VI) ($R = R' = CH_3$, $R''' = C_2H_5$).

Смесь 22 *г* (VI), 70 *г* окиси кальция и 30 *мл* воды нагревают в колбе Вюрца на воронке Бабо до прекращения отгонки воды. Охлаждают колбу, прибавляют 35 *мл* воды и вновь нагревают смесь до прекращения отгонки. Дистиллаты объединяют, насыщают поташом, тщательно экстрагируют эфиром, сушат и разгоняют. Получают 6,2 *г* 2,2,3-триметил-3,4-дегидроморфолина (II) ($R=R'=CH_3$) с т. кип. 143—147°; 62—66° (32 *мм*); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,9350. Найдено: С 66,31; 66,38; Н 10,11; 10,27; N 10,61; 10,73%. $C_7H_{13}NO$. Вычислено: С 66,14; Н 10,23; N 11,02%. Пикрат имеет т. пл. 178—181° (из спирта). Найдено: N 15,96; 15,81%. $C_{13}H_{16}N_4O_8$. Вычислено: N 15,73%.

б) Смесь 29 *г* уретана (VIII) ($R=R'=CH_3$, $R'''=C_2H_5$) [3], 25 *мл* воды, 100 *мл* диоксана, 5 *мл* концентрированной серной кислоты и 2 *г* сульфата ртути кипятят 3 часа, добавляют 2 *г* сульфата ртути и кипятят еще 3 часа, охлаждают, добавляют 26 *г* 40%-ного водного NaOH и 300 *мл* эфира. Из эфира получают 22,5 *г* кетоуретана (VI) ($R=R'=CH_3$, $R'''=C_2H_5$). Гидролиз кетоуретана проводят как описано выше (берут 70 *г* окиси кальция и две порции воды по 50 *мл*). Получают 5,8 *г* дегидроморфолина (II) ($R=R'=CH_3$) с т. кип. 63—67° (32 *мм*).

в) К смеси 21 *г* $HCl \cdot H_2NOH$, 34 *г* эфира (VII) ($R=R'=R''=CH_3$) [7] и 150 *мл* метанола при 18—20° прибавляют раствор 14 *г* натрия в 180 *мл* метанола и перемешивают 12 час. при 20° и 18 час. при 50—55°. При охлаждении прибавляют 10 *г* p-$CH_3C_6H_4SO_3H$. и 48 *г* p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, смесь перемешивают 8 час. при 20°. Метанол отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 200 *мл* воды, раствор насыщают поташом и экстрагируют последовательно эфиром, бензолом и этилацетатом. Экстракты объединяют и отгоняют легкокипящие вещества, причем отгоняется 6,5 *г* исходного эфира (VII). Получают 25 *г* уретана (VIII) ($R=R'=R'''=CH_3$), который гидратацией и последующим гидролизом над СаО превращают в дегидроморфолин (VI) ($R=R'=CH_3$).

Получение 2,3-диметил-2-этил-3,4-дигидроморфолина (II) ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$). Смесь 30 *г* кетоэфира (III) ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$), 20 *г* гидразингидрата и 130 *мл* абсолютного спирта кипятят 15 час., получают 32,6 *г* гидразидгидразона (IV) ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$). Из смеси 32,2 *г* (IV), 300 *мл* воды, 30 *мл* концентрированной серной кислоты и 150 *мл* эфира и раствора 22 *г* нитрита натрия в 50 *мл* воды при 0—5° получают раствор кетоазида (V) ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) в эфире, к которому прибавляют 150 *мл* абсолютного спирта, отгоняют эфир, кипятят 2 часа, отгоняют спирт, получают 29 *г* кетоуретана (VI) ($R=CH_3$, $R'=R'''=C_2H_5$). При гидролизе 19 *г* кетоуретана (берут 70 *г* СаО и две порции воды по 35 *мл*) получают 6 *г* 2,3-диметил-2-этил-3,4-дегидроморфолина (II) ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) с т. кип. 167—170°, 74—78° (26 *мм*); n_D^{20} 1,4517; d_4^{20} 0,9478. Найдено: С 68,32; 68,41; Н 10,52; 10,73; N 9,51, 9,68%. $C_8H_{15}NO$. Вычислено: С 68,08; Н 10,64; N 9,93%. Пикрат имеет т. пл. 198—200° (из спирта). Найдено N 15,37; 15,30%. $C_{14}H_{18}N_4O_8$. Вычислено: N 15,14%.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения дегидроморфолинов из β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Смит, Органические реакции. ИЛ, М., 1951, т. 3, стр. 334.
2. H. L. Jaie, Chem. Revs., **33**, 209 (1943).
3. Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1695.
4. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Ж. общ. химии **24**, 157 (1954).
5. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1221.
6. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 514.
7. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 827.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МЕРКАПТАНОВ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ БОРТРИАЛКИЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АММИАКА, АМИНОВ И СПИРТОВ

Пропусканием аммиака в нагретый до 150° н.бутиловый эфир ди-н.бутилтиоборной кислоты нами был получен ди-н.бутилборамин [1]. При дальнейшем изучении этой реакции мы нашли, что эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с аммиаком с сильным разогреванием при комнатной температуре и даже охлаждении. При этом сначала образуется белый кристаллический комплекс $R_2BSR \cdot NH_3$ (I), который быстро распадается при температуре $\sim 20°$ с выделением меркаптана и образованием диалкил(амино)бора (II).

Легкое течение реакции тиоэфиров R_2BSR' с аммиаком позволяет синтезировать любые диалкил(амино)боры R_2BNH_2 из бортриалкилов, применяя каталитические количества меркаптана. Таким образом, пропусканием аммиака в три-н.бутилбор или триизоамилбор, содержащие $\sim {}^1/_{25}$ эквивалента н.бутилмеркаптана, получены с выходом 70—75% ди-н.бутил(амино)бор и диизоамил(амино)бор

$$\begin{array}{ccc} R_3B + R'SH & \longrightarrow & R_2BSR' + RH \\ \uparrow & & \downarrow \\ R_2BNH_2 + R'SH & \leftarrow & R_2BSR' \cdot NH_3, \\ \text{(II)} & & \text{(I)} \end{array}$$

где $R = n\text{-}C_4H_9$, $i\text{-}C_5H_{11}$; $R' = n\text{-}C_4H_9$.

Образующийся в результате первой реакции тиоэфир при взаимодействии с аммиаком регенерирует меркаптан, который вступает в дальнейшую реакцию с бортриалкилом, и процесс повторяется до полного израсходования триалкилбора. Этим методом можно синтезировать также N-замещенные диалкил(амино)боры. Так, при добавлении диэтиламина к три-н.пропилбору, содержащему н.пропилмеркаптан, получен ди-н.пропил(диэтиламино)бор (III) с выходом 92%.

$$(n\text{-}C_3H_7)_3B + (C_2H_5)_2NH_2 \xrightarrow{n\text{-}C_3H_7SH} \underset{\text{(III)}}{(n\text{-}C_3H_7)_2BN(C_2H_5)_2} + C_3H_8$$

Реакция сопровождается сильным самопроизвольным разогреваием (85—90°), которого достаточно для ее завершения. Следует отметить, что при прибавлении меркаптана к смеси (1 : 1) бортриалкила и амина в этих условиях амин (III) не образуется, так как получается комплекс $R_3B \leftarrow NHR_2$, распад которого осуществляется при температурах 170—200° [2]. Первый член ряда диалкил(амино)боров — диметил(амино)бор, существующий в виде димера с т. пл. 9°, был впервые получен Вибергом с сотрудниками [3]. Бус и Краус [4], а также Эверс с соавторами [5] сообщили о получении ди-н.бутил(амино)бора. Из сопоставления свойств полученных ими веществ со свойствами синтезированного нами ди-н.бутил(амино)бора видно, что указанные авторы не имели в руках этого соединения. Диалкил(амино)боры представляют собой жидкости, воспламеняющиеся на воздухе. Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле показывает, что они являются мономерами. Диалкил(амино)боры реагируют со спиртами с образованием кристаллических аммиакатов эфиров диалкилборных кислот, которые в вакууме превращаются в эфиры диалкилборных кислот. С замещенными аминами они вступают в реакцию переаминирования, которая протекает через стадию образования комплексного соединения (IV). Таким путем нагреванием смеси ди-н.пропил(амино)бора с диэтиламином синтезирован ди-н.пропил(диэтиламино)бор

$$(n\text{-}C_3H_7)_2BNH_2 + (C_2H_5)_2NH \rightleftarrows \underset{\text{(IV)}}{(n\text{-}C_3H_7)_2B\begin{cases} NH_2 \\ \leftarrow NH(C_2H_5)_2 \end{cases}} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{(n\text{-}C_3H_7)_2BN(C_2H_5)} + NH_3$$

Используя каталитическую роль меркаптанов в реакции бортриалкилов со спиртами, можно получить в мягких условиях эфиры диалкилборных кислот, в том числе трудно доступные метиловые эфиры R_2BOCH_3:

$$(n\text{-}C_3H_7)_3B + CH_3OH \xrightarrow{n\text{-}C_3H_7SH} (n\text{-}C_3H_7)_2BOCH_3 + C_3H_8$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Ди-н. бутил (амино) бор. К двухгорлую колбу с нисходящим холодильником поместили 56,4 *г* (0,31 *М*) три-н. бутилбора и 2 *мл* н. бутилмеркаптана и в реакционную массу в течение 1,5 час. пропускали сухой аммиак. При этом смесь разогрелась до 70° и самопроизвольно удерживалось при этой температуре ~ 15 мин. Под конец пропускания аммиака нагревали содержимое колбы при 110—135°. После двукратного фракционирования жидких продуктов реакции получено 30,2 *г* (69,2%) ди-н.бутил (амино) бора с т. кип. 63—65° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4277. Ранее это соединение было получено нами из бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты и аммиака и имело т. кип. 55—55,6° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4278 (I).

Диизоамил (амино) бор. Аналогично вышеописанному из 12,6 *г* (0,057 *М*) триизоамилбора, содержащего 1 *мл* н.бутилмеркаптана (продолжительность опыта 25 мин.), получено 7,1 *г* (74,7%) диизоамил (амино) бора с т. кип. 70—73° (8 *мм*). После повторной перегонки вещество имело т. кип. 74—75° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4298; d_4^{20}0,7701, Найдено: С 70,87; 70,79; Н 14,17; 14,15; В 6,54; 6,64%. *М* 168,5; 169,3. $C_{10}H_{24}BN$. Вычислено: С 71,01; Н 14,30; В 6,40%; *М* 169,1.

Ди-н. пропил (диэтиламино) бор. Действие диэтиламина на ди-н. пропил (амино) бор. Смесь 6,83 *г* (0,06 *М*) ди-н.пропил (амино) бора и 7,2 *мл* (0,07 *М*) диэтиламина нагревали до кипения в колбе с нисходящим холодильником в течение 2,5 часа. В ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном, сконденсировалось 0,88 *г* (97,8%) аммиака. Реакционную массу фракционировали в вакууме. Получили 9,1 *г* (89,2%) ди-н. пропил (диэтиламино) бора с т. кип. 119—122° (96 *мм*). После повторной перегонки вещество имело т. кип. 92—93° (34 *мм*); n_D^{20} 1,4323; d_4^{20}0,7702. Найдено: С 71,08; 71,02; Н 14,32; 14,17; В 6,67%. $C_{10}H_{24}$ BN. Вычислено: С 71,01; Н 14,30; В 6,40%.

Реакция три-н.пропилбора с диэтиламином в присутствии н.пропилмеркаптана. К смеси 15,7 *г* (0,112 *М*) три-н.пропилбора и 2 *мл* н.пропилмеркаптана в течение 20 мин. прибавили 12 *мл* (0,117 *М*) диэтиламина с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы самопроизвольно удерживалась ~ 85—90°. Затем смесь нагревали 10 мин. при той же температуре. Выделилось 2500 *мл* газа, содержащего 0,095 *М* пропана. После фракционирования жидких продуктов реакции получено 17,3 *г* (91,9%) ди-н. пропил (диэтиламино) бора с т. кип. 77—79° (16 *мм*).

Все полученные диалкил (амино) боры — подвижные бесцветные жидкости, растворимые в органических растворителях. На воздухе воспламеняются и гидролизуются.

Метиловый эфир ди-н.пропилборной кислоты. К раствору 13,4 *г* (0,096 *М*) три-н. пропилбора в 4,5 *мл* (0,11 *М*) метилового спирта прибавили 1 *мл* н. бутилмеркаптана. Смесь разогрелась до 40°. В течение 6 час. нагревали реакционную массу при 65—70°. Выделилось 1880 *мл* газа, содержащего 0,07 *М* пропана. После фракционирования получено 9,45 *г* (77,5%) метилового эфира ди-н. пропилборной кислоты с т. кип. 54—56° (44 *мм*); n_D^{20} 1,4028. Ранее это соединение было получено нами из н. пропилового эфира ди-н. пропилтиоборной кислоты и имело т. кип. 55,5—56° (44 *мм*); n_D^{20} 1,4027 [1,6].

ВЫВОДЫ

1. В присутствии каталитических количеств меркаптанов бортриалкилы при 20—100° реагируют с аммиаком, аминами и спиртами с образованием соответственно диалкил (амино) боров, их N-замещенных или эфиров диалкилборных кислот.
2. С замещенными аминами диалкил(амино)боры вступают в реакцию переаминирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 172.
2. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов, Докл. АН СССР **126**, 575 (1959).
3. E. Wiberg, R. Hertwig, A. Bolz, Z. anorgan. und allgem. Chem. **256**, 177 (1948).
4. R. B. Booth, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1415 (1952).
5. E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5106 (1959).
6. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Ж. общ. химии **29**, 1648 (1959).

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и И. Е. ДОЛГИЙ

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕАКЦИЮ АЛКЕНОВ С ДИАЗОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА МЕДИ КАК КАТАЛИЗАТОРА

Продолжая изучение реакции диазоуксусного эфира с производными этилена, мы рассматриваем в настоящей работе уже отмечавшееся нами (1) влияние температуры на образование этиловых эфиров алкилциклопропанокарбоновых кислот. Этот вопрос приобретает теперь особенное значение, так как синтезы с диазоуксусным эфиром ведут к получению производных циклопропана, все более и более привлекающих внимание исследователей в силу их малой изученности и особых свойств, которые придает им трехчленный углеродный цикл. Эта реакция проводилась ранее с самыми разнообразными производными этилена: эфирами непредельных кислот [2—4] и виниловыми эфирами [5], с циклическими углеводородами, содержащими двойную связь в цикле [6—7] или в боковой цепи [8], диеновыми углеводородами [9] и т. д. Такая большая гамма соединений с самыми разнообразными химическими и физическими свойствами не позволяет более или менее точно проследить влияние температуры на ход реакции. В связи с этим нами были взяты α-алкены нормального строения разного молекулярного веса. Это позволило изучить влияние температуры проведения реакции на выход этиловых эфиров 2-алкилциклопропанкарбоновых кислот.

Рассматривая полученные результаты, в совокупности с результатами ранее изученной (1) реакции гексена-1 с диазоуксусным эфиром, мы пришли к заключению, что температура 90—110° является оптимальной для проведения реакции диазоуксусного эфира с алкенами. При 60—65° в значительной степени имеет место образование продуктов конденсации лишь самих бирадикалов $>CHCOOC_2H_5$. При температуре выше 110° увеличивается осмоление продуктов реакции. Следует отметить, что влияние температуры на ход реакции оказывается более решающим, чем влияние роста молекулярного веса исходных алкенов. Так, этиловый эфир 2-октилциклопропанкарбоновой кислоты образуется при 100—110° с бо́льшим выходом, чем этиловый эфир 2-бутилциклопропанкарбоновой кислоты при 60—65°, хотя известно, что с увеличением молекулярного веса реакционная способность, как правило, падает. При сравнении физических свойств полученных соединений видно, что увеличение алкильной цепи ведет к уменьшению плотности и увеличению молекулярной рефракции. Омылением синтезированных этиловых эфиров спиртовым раствором щелочи были получены соответствующие 2-алкилциклопропанкарбоновые кислоты. Для всех этиловых эфиров 2-алкилциклопропанкарбоновых кислот сотрудником оптической группы лаборатории химии углеводородов Г. К. Гайворонской были сняты спектры КРС.

При рассмотрении спектров видно, что полученные соединения индивидуальны и не содержат примеси продуктов изомеризации, т. е. эфиров α-, β-непредельных кислот (характеристические частоты 1640—1675 *см*$^{-1}$ отсутствуют). Спектры комбинационного рассеяния света Δν в *см*$^{-1}$.

1. Этиловый эфир 2-амилциклопропанкарбоновой кислоты

145 (2); 175 (1); 227 (1ш); 665 (0); 735 (2ш); 790 (1ш); 810 (1); 832 (3ш); 860 (4ш); 880 (0ш); 890 (1ш); 923 (2ш); 967 (0); 985 (1ш); 1027 (1ш); 1043 (3ш); 1073 (0); 1123 (3); 1172 (1) 1210 (4ш); 1268 (1) 1304 (1); 1332 (2ш); 1406 (1ш); 1445 (8ш); 1462 (10ш); 1724 (4); 2850 (5); 2870 (3ш); 2897 (6); 2930 (6); 2955 (2); 2974 (2); 3000 (6); 3081 (3).

2. Этиловый эфир 2-гексилциклопропанкарбоновой кислоты

735 (0); 796 (1); 812 (1); 835 (2); 860 (2); 878 (0ш); 890 (1); 925 (0ш); 930 (1ш); 980 (0); 1022 (1ш); 1043 (1ш); 1074 (1ш); 1107 (1ш); 1133 (2ш); 1174 (1ш); 1212 (3ш); 1270 (1); 1305(1ш); 1410 (1ш); 1446 (5ш); 1460 (5ш); 1724 (3ш); 2874 (2ш); 2900 (2ш); 2935 (3); 2975 (4ш); 3008 (4); 3083 (2).

3. Этиловый эфир 2-октилциклопропанкарбоновой кислоты

677 (0); 725 (1ш); 833 (3); 860 (3); 880 (1); 977 (0ш); 1030 (1); 1041 (3); 1076 (1); 1115 (2ш); 1125 (3ш); 1175 (0); 1212 (3ш); 1248 (1ш); 1270 (1ш); 1302 (4); 1412 (1); 1440 (8ш); 1455 (8ш); 1725 (4); 2850 (6); 2895 (5ш); 2932 (6); 2968 (2); 3007 (2); 3082 (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения. Гептен-1, октен-1 и децен-1 были получены пиролизом ацетатов соответствующих первичных спиртов при температуре 490—520°. Гептен-1: т. кип. 93°; D_4^{20} 0,6958; n_D^{20} 1,4003; литературные данные [10]: т. кип. 93,6°; D_4^{20} 0,6970; n_D^{20} 1,3998. Октен-1: т. кип. 120°; D_4^{20} 0,7172; n_D^{20} 1,4095; литературные данные [10]: т. кип.

Таблица

Алкен	Температура проведения реакции °C	Выход этилового эфира алкилциклопропанкарбоновой кислоты в % к теорет.	Полученное соединение	Константы этилового эфира алкилциклопропанкарбоновой кислоты									Константы соответствующей алкилциклопропанкарбоновой кислоты				
				т. кип. °C (p мм рт. ст.)	D_4^{20}	n_D^{20}	MR		Данные анализы				т. кип. °C (p мм рт. ст.)	D_4^{20}	n_D^{20}	MR	
									C		H						
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				найдено	вычислено
Гексен-1	63	50,3	Этиловый эфир 2-бутилциклопропанкарбоновой кислоты	80 (9)	0,9155	1,4333							119—120 (9)	0,9492	1,4430		
Гептен-1	60—65 93	44 54,3	Этиловый эфир 2-амилциклопропанкарбоновой кислоты	94 (9)	0,9128	1,4363	52,81	53,46	70,81 70,75	71,69	10,71 10,69	10,94	131 (6)	0,9506	1,4500	44,16	44,04
Октен-1	60—65 100—100 121	47,9 54,0 47,6	Этиловый эфир 2-гексилциклопропанкарбоновой кислоты	120 (12)	0,9013	1,4388	57,84	58,11	72,35 72,29	72,67	11,16 11,20	11,18	131,5 (3,5)	0,9421	1,4526	48,80	48,69
Децен-1	60—65 100—110 160—170	34,7 59,6 45,8	Этиловый эфир 2-октилциклопропанкарбоновой кислоты	110,5 (2)	0,8949	1,4430	67,05	67,40	74,20 74,37	74,28	11,60 11,60	11,57	157 (4)	0,9282	1,4556	57,43	57,99

121,2°; D_4^{20} 0,7185; n_D^{20} 1,4087. Децен-1: т. кип. 170°; D_4^{20} 0,7438; n_D^{20} 1,4240; литературные данные [10]: т. кип. 170,3°; D_4^{20} 0,7408; n_D^{20} 1,4215.

Этиловый эфир 2-амилциклопропанкарбоновой кислоты. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещались 400 *г* (~4 *M*) гептена-1 и 4 *г* $CuSO_4$. К кипящему алкену (93°) прикапывался раствор 57 *г* (0,5 *M*) диазоуксусного эфира в равном объеме гептена-1. После окончания прибавления смесь охлаждалась, отфильтровывалась от $CuSO_4$. Избыток алкена отгонялся в вакууме. Остаток перегонялся. Получено 50 *г* этилового эфира 2-амилциклопропанкарбоновой кислоты. Выход 54,3% от теоретического на взятый диазоуксусный эфир. Аналогично получены этиловые эфиры 2-гексил-и 2-октилциклопропанкарбоновых кислот (см. таблицу).

2-Амилциклопропанкарбоновая кислота. 4 *г* KOH растворены в 40 *мл* C_2H_5OH при нагревании. Добавлено 10 *г* соответствующего этилового эфира. Смесь кипятилась при перемешивании 25—30 час., после чего раствор упаривался. Соль обрабатывалась 5%-ной серной кислотой. Выделившаяся органическая кислота извлекалась серным эфиром, сушилась Na_2SO_4 и перегонялась. Получено 7 *г* кислоты. Так же омылялись этиловые эфиры 2-гексил- и 2-октилциклопропанкарбоновых кислот (см. таблицу).

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены этиловые эфиры 2-амил-, 2-гексил- и 2-октилциклопропанкарбоновых кислот и соответствующие им кислоты.
2. Реакция диазоуксусного эфира с α-алкенами нормального строения с наилучшими выходами протекает при температуре 90—110°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Мещеряков и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 931.
2. J. Owen, J. Simonsen, J. Chem. Soc. **1932**, 1424.
3. S. Ranganathan, J. Indian. Chem. Soc. **13**, 419 (1936).
4. E. Phillips, G. Ramage, J. Simonsen, J. Chem. Soc. **1936**, 828.
5. И. А. Дьяконов, Ж. общ. химии **19**, 1891 (1949).
6. Fr. Etel, R. Brunner, P. Mangelli, Helv. chem. acta **12**, 23 (1929).
7. N. L. Drake, T. R. Sweeney, J Organ Chem. **11**, 67 (1946).
8. A. Burger, W. L. Yost, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2198 (1948).
9. H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka, S. Seibt; Helv. chim. acta **7**, 377 (1924).
10. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел Гостоптехиздат, 1953.

С. С НОВИКОВ, М. С. БУРМИСТРОВА и В. П. ГОРЕЛИК

КОНДЕНСАЦИЯ НИТРОАЛКАНОВ С 2,2-ДИМЕТИЛ-β-ОКСИПРОПИОНОВЫМ И С 2,2-ДИМЕТИЛ-β-ОКСИМАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДАМИ

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, $(CH_3)_2CHNO_2$ в присутствии $Ba(OH)_2$ конденсируются с ацетальдолем, образуя соответствующие мононитродиолы (I, II, III). При дегидратации указанных нитродиолов были получены соответствующие нитродиены.

$$\underset{(I)}{CH_3CHOHCH_2CHOHCH_2NO_2} \xrightarrow{-2H_2O} CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHNO_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2NO_2$$

$$\underset{\qquad\qquad\qquad CH_3}{CH_3CHOHCH_2CHOH\overset{|}{C}HNO_2} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{(II)}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}NO_2} +$$

$$+ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}HNO_2$$

$$\underset{(III)}{CH_3CHOHCH_2CHOH\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}NO_2} \xrightarrow{-2H_2O} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}NO_2$$

Представлялось интересным осуществить конденсацию указанных нитроалканов с ок-
сиальдегидами иной структуры: 2,2-диметил-β-оксипропионовым

$$CH_2OH-C(CH_3)_2-CHO$$

и 2,2-диметил-β-оксимасляными

$$CH_3-CHOH-C(CH_3)_2-CHO$$

альдегидами.

При взаимодействии 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида с CH_3NO_2 обра-
зуется 1-нитро-3,3-диметилбутандиол-2,4 $CH_2OH-C(CH_3)_2CHOHCH_2NO_2$, выделенный в
виде бесцветных кристаллов. Обработка 1-нитро-3,3-диметилбутандиола-2,4 кетеном в
эфирном растворе и перегонка продукта ацетилирования в вакууме приводит к полу-
чению 1-нитро-3,3-диметил-4-ацетоксибутена-1

$$CH_3OCOCH_2-C(CH_3)_2-CH=CHNO_2$$

Продукт конденсации 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида с 1,1-динитроэта-
ном получен в виде вязкого масла, которое не удалось перегнать и выделить в чистом
виде. При обработке указанного диола уксусным ангидридом в присутствии H_2SO_4
образуется сложная смесь веществ.

Попытки конденсации 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида с $CH_2(NO_2)_2$
приводят к получению нестойких соединений, которые не удается перегнать или очи-
стить иными методами. При конденсации 2,2-диметил-β-оксимасляного альдегида с
CH_3NO_2 в метанольном растворе, в присутствии $Ba(OH)_2$, образуется 1-нитро-3,3-ди-
метилпентандиол-2,4 $CH_3CHOHC(CH_3)_2CHOHCH_2NO_2$; последний при нагревании с фтале-
вым ангидридом, $KHSO_4$, n-$C_7H_7SO_3H$ возвращался неизмененным; основная часть
продукта сильно осмолялась. При обработке 1-нитро-3,3-диметилпентандиола-2,4 кете-
ном получены 1-нитро-3,3-диметил-4-ацетоксипентен-1 и 1-нитро-3,3-диметил-2,4-диаце-
токсипентан, которые не удалось перевести в 1-нитро-3,3-диметилпентадиен-1,4 при пе-
регонке с CH_3COONa.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида с нитрометаном. К смеси
5,5 *г* CH_3NO_2 и 1 *г* $Ba(OH)_2$ при перемешивании добавляют из капельной воронки
раствор 12 *г* 2,2-диметилоксипропионового альдегида, т. пл. 88—89°, в 45 *мл* CH_3OH.
Реакционную смесь выдерживают двое суток при ~20°, затем разбавляют водой, ней-
трализуют H_2SO_4, фильтруют от $BaSO_4$ и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор
сушат Na_2SO_4, эфир отгоняют в вакууме и в остатке получают 1-нитро-3,3-диметилбу-
тандиол-2,4 в виде вязкого масла; выход 18 *г*; n_D^{20} 1,4770; при обработке сухим эфиром
и петролейным эфиром выделяются кристаллы с т. пл. 57—57,5°. Найдено: C 43,91;
43,83; H 7,79; 7,75; N 8,99; 9,07%. $C_6H_{13}O_4N$. Вычислено: C 44,17; H 8,0; N 8,6%.

Ацетилирование 1-нитро-3,3-диметилбутандиола-2,4. В раствор 2,6 *г* 1-нитро-3,3-
диметилбутандиола-2,4 с т. пл 57—57,5° в 25 *мл* эфира пропускают ток кетена (10—
—15% избытка). По окончании сушат эфирный раствор Na_2SO_4, отгоняют эфир в ва-
кууме, оставшееся масло 3 *г* разгоняют и получают 1-нитро-3,3-диметил-4-ацетоксибу-
тен-1, выход 1,8 *г*; т. кип. 135° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4730; мол. вес найден 182,7; вычислен
187; Найдено: N 7,04; 7,25%. $C_{10}H_{13}O_4N$. Вычислено: N 7,49%.

Конденсация 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида с 1,1-динитроэтаном. К смеси
12 *г* 1,1-динитроэтана, 60 *мл* CH_3OH и 1 *г* $Ba(OH)_2$ прибавляют небольшими порциями
10,5 *г* 2,2-диметил-β-оксипропионового альдегида и перемешивают смесь при ~20° в
течение суток. Осадок отфильтровывают, фильтрат разбавляют 25 *мл* воды, подкисля-
ют разбавл. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром. Из эфирного раствора после удаления эфи-
ра в вакууме и отгонки низкокипящих фракций получают масло, которое не удается пе-
регнать или закристаллизовать; выход 16 *г*; n_D^{20} 1,4470.

Полученное масло, 16 *г*, растворяют в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 2 капли конц. H_2SO_4, охлаждают и оставляют при 20°. Через 24 часа смесь экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают раствором $NaHCO_3$, сушат Na_2SO_4 и разгоняют. После отгонки низкокипящих фракций выделяют вещество, 2,2 *г*, т. кип. 67,5° (0,02 *мм*), n_D^{20} 1,4310; d_4^{20}1,0789; мол. вес 164, которое не удалось идентифицировать.

Конденсация 2,2-диметил-β-оксимаслянного альдегида с нитрометаном. К смеси 10 *г* CH_3NO_2, 30 *мл* CH_3OH и 1 *г* $Ba(OH)_2$ приливают из капельной воронки 15 *г* 2,2-диметил-β-оксимаслян ого альдегида [т. кип 88—90° (28 *мм*); n_D^{20} 1,4510] и перемешивают смесь при 20° в течение 28 час. Разбавляют водой (25 *мл*), подкисляют H_2SO_4 до слабокислой реакции на лакмус, фильтруют от $BaSO_4$ и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор высушивают Na_2SO_4 и разгоняют в вакууме. Получают 1-нитро-3,3-диметилпентандиол-2,4; выход 4 *г*; т. кип. 83—85° (2 *мм*); n_D^{20}1,4526; d_4^{20}1,099; Найдено *MR* 43,50; вычислено *MR* 43,20. Найдено: N 8,73; 8,73%. $C_7H_{15}O_4N$. Вычислено%: N 7,9%.

Ацетилирование 1-нитро-3, 3-диметилпентандиола-2,4. Раствор 10,5 *г* неочищенного-1 нитро-3,3-диметилпентандиола-2,4 в 50 *мл* эфира насыщают при охлаждении ледяной водой кетеном. По окончании отгоняют эфир в вакууме; остаток разгоняют в вакууме и получают 1-нитро-3, 3-диметил-4-ацетоксипентен-1; выход 4,5 *г* т. кип. 85,5° (1,5 *мм*) n_D^{20}1,4730. Найдено: С 53,04; 53,27; Н 7,90; 7,79; N 7,13; 7,96%. $C_9H_{15}O_4N$. Вычислено: С 53,04; Н 7,90; N 7,00%.

Кроме 1-нитро-3, 3-диметил-4-ацетоксипентена-1 выделяют 1-нитро-3, 3-диметил-2, 4-диацетоксипентан; выход 1,5 *г*; т. кип. 134—135° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,4690. Найдено: С 50,74; 50,53; Н 8,01; 8,02; N 6,15; 6,29%. $C_{11}H_{19}O_6N$. Вычислено: С 50,57; Н 7,28; N 5,36%.

ВЫВОДЫ

1. 2,2-Диметил-β-оксипропионовый альдегид и 2,2-диметил-β-оксимасляный альдегид взаимодействуют с CH_3NO_2 образуя соответственные продукты конденсации: 1-нитро-3,3-диметилбутандиол-2,4 и 1-нитро-3,3-диметилпентандиол-2,4.

2. При ацетилировании указанных диолов при помощи кетена получены из 1-нитро-3, 3-диметилбутандиола-2,4:1-нитро-3,3-диметил-4-ацетоксибутен-1 и из 1-нитро-3,3-диметилпентандиола-2,4: 1-нитро-3, 3-диметил-4-ацетоксипентен-1 и 1-нитро-3, 3-диметил-2 4-диацетоксипентан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, М. С. Бурмистрова, В. П. Горелик и Ю. Г. Чхиквадзе, Изв АН СССР, Отд. хим. н., в печати.

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. Д. ПЕТРОВ, Т. А. СЛАДКОВА и В. М. ВДОВИН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ β- И γ-НИТРИЛОВ

γ-Аминопропилсиланы, содержащие гидролизуемые группы у атома кремния, являются ценными промежуточными продуктами [1]. Получение γ-аминопропилсиланов методом каталитического гидрирования соответствующих β-цианэтилсиланов в литературе не описано. Результаты, полученные нами в предыдущей работе по каталитическому гидрированию кремнесодержащих γ-динитрилов в соответствующие кремнесодержащие δ-диамины на скелетном никелевом катализаторе [2], позволяли надеяться, что аналогичным путем можно будет получить моноаминоалкилсиланы и, в частности, представляющие наибольший интерес аминоалкилсиланы с алкоксильными группами у атома кремния из соответствующих цианалкилсилановых соединений. Уместно заметить, что β-цианэтилтриалкоксисиланы легко получаются из доступного β-цианэтилтрихлорсилана [3] при обработке последнего спиртами [4].

Таблица 1

Условия гидрирования кремнесодержащих нитрилов

Номер опыта	Формула нитрила	Количество нитрила, *г*	Катализатор	Количество катализатора, *г*	Нитрил : аммиак *M*	Растворитель	Температура °C	Начальное давление водор. *атм*	Первичный амин		Вторичный амин	
									выход вес. %	содерж. во фракц. вес. %*	выход вес. %	содержание во фракц. вес. %*
1	$(CH_3)_3$—Si—CH_2—CH_2—CN	11,5	Ni-ск	3	1:4	CH_3OH	80	75	57	100	0	—
2	То же	5	Co-ск	3	1:4	CH_3OH	75	75	87	98,2	0	—
3	» »	6	Co-ск	3	**	CH_3OH	75	75	80	99,1	0	—
4	CH_3—Si $(OCH_3)_2$—CH_2—$(CH_2)_2$ CN	7,5	Ni-ск	3	1;4	CH_3OH	75	115	56	99,3	0	—
5	То же	8,5	Co-ск	3	**	CH_3OH	75	115	41	98,5	36	99
6	» »	20,5	Co-ск	6	1:3	CH_3OH	75	120	85	93,3	0	—
7	$(OCH_3)_3$ Si—CH_2—CH_2—CN	14	Co-ск	3	1:1,4	CH_3OH	80	100	***	—	—	—
8	То же	6,5	Pt/C	0,2	1:2	CH_3OH	120	140	***	—	—	—
9	» »	13	Ni-ск	3	**	CH_3OH	80	140	31	92,2	0	—
10	$(OC_2H_5)_3$ Si—CH_2—CH_2—CN	23,5	Ni-ск	10	1:1,6	C_2H_5OH	75	90	***	—	—	—
11	То же	11	Co-ск	5	1:3	C_2H_5OH	80	115	***	—	—	—
12	» »	19	Pt/C	0,2	1:5	C_2H_5OH	80	145	***	—	—	—
13	» »	13,5	Pt/C	0,2	**	C_2H_5OH	150	145	12	96,4	33	104
14	» »	10	Ni-ск	5	**	C_2H_5OH	80	100	49	96,3	37	105
15	» »	9,5	Co-ск	5	**	C_2H_5OH	80	100	68	97,0	0	—
16	$(OC_2H_5)_3$—Si—CH_2—CH_2—CN	24	Co-ск	6	**	Без растворителя	80	100	40	97,1	25	106

* Определено ацидометрическим методом.
** Реакция проводилась в отсутствие аммиака.
*** Реакционная масса заполимеризовалась.

Исходные циансиланы — β-цианэтилтриметилсилан $(CH_3)_3$—Si—CH_2—CH_2—CN, γ-цианпропилметилдиметоксисилан CH_3—Si$(CH_3O)_2$—CH_2—CH_2—CH_2—CN и β-цианэтилтриэтоксисилан $(C_2H_5O)_3$Si—CH_2—CH_2—CN были получены по ранее описанным методам [5, 2 и 4]; их константы соответствовали литературным данным. β-Цианэтилтриметоксисилан $(CH_3O)_3$Si—CH_2—CH_2—CN был получен с выходом 75—85% из Cl_3Si—CH_2—CH_2—CN действием абсолютного метанола в присутствии пиридина; его свойства: т. кип. 103—105° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4130; d_4^{20} 1,0573. Для $C_6H_{13}O_3NSi$. Найдено: Si 15,7; C 41,5; H 7,7%. Вычислено: Si 16,0; C 41,1; H 7,5%. В литературе не описан.

Гидрирование нитрилов проводилось в стальном вращающемся автоклаве емкостью 0,175 *л* по ранее описанной нами методике [2]. Продукты реакции отделялись от катализатора декантацией и после отгонки растворителя фракционировались в вакууме. Содержание амина в выделенных фракциях, определенное титрованием их навесок в 50%-ном спирте 0,1 *N* раствором HCl, составляло 92—100% (табл. 1). В опытах с применением растворителя (CH_3OH или C_2H_5OH) объемное соотношение растворитель/нитрил было 1 : 1. Гидрирование нитрилов, содержащих алкоксильные группы у атома кремния, проводилось в среде абсолютного спирта, чтобы предупредить гидролиз алкоксильных групп.

В работе исследовалось влияние состава катализатора, условий проведения реакции и структуры молекулы цианалкилсиланов на выход аминов. Вначале было изучено гидрирование цианалкилсиланов, не содержащих алкоксильные группы, а затем — цианалкилсиланов, с двумя и тремя алкоксильными группами у атома кремния. Условия и результаты опытов приведены в табл. 1. Выход аминов указан из расчета на взятый в реакцию нитрил, остальное составлял высококипящий вязкий остаток. Константы полученных аминов даны в табл. 2. Как видно из табл. 1, направление реакции и выход

Таблица 2

Свойства полученных кремнесодержащих первичных аминов

Формула	Константы первичных аминов			MR_D	
	т. кип. °С (*мм* рт. ст)	n_D^{20}	d_4^{20}	найдено	вычислено
$(CH_3)_3$Si—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2	55(27)	1,4300	0,7915	42,94	43,01
CH_3—Si$(OCH_3)_2$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2	58—60(4) 74(6,5)	1,4330	0,9430	49,1	48,8
$(CH_3O)_3$Si—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2	67(5) 91—92(15,5)	1,4235	1,0265	44,79	45,29
$(C_2H_5O)_3$Si—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2	68(3) 92(9)	1,4225	0,9506	59,20	59,18

получаемых аминов в значительной степени зависят от состава примененного катализатора. Из сравнения результатов гидрирования, полученных в опытах 1 и 2, 4 и 6, 13, 14 и 15, проведенных на скелетных кобальте, никеле и Pt/c, при восстановлении кремнесодержащих нитрилов в первичные амины, как и при гидрировании алифатических нитрилов, не содержащих кремния, скелетный кобальтовый катализатор проявляет более высокую избирательность действия [6], чем скелетный никелевый, а платиновый катализатор направляет реакцию преимущественно в сторону образования вторичных аминов [7].

Влияние аммиака на направление реакции и выход продуктов зависит от природы катализатора и числа алкоксильных групп при атоме кремния в молекуле гидрируемого нитрила.

При гидрировании β- и γ-цианалкилсиланов без алкоксильных групп (опыты 2 и 3) или с двумя алкоксильными группами при атоме кремния (опыты 5 и 6), как и при гидрировании нитрилов, не содержащих атома кремния, аммиак подавляет образование вторичных аминов [8].

Однако при гидрировании в присутствии аммиака β-цианэтилалкоксисиланов, содержащих три алкоксильные группы у атома кремния, ожидаемый амин выделить не удалось: реакционная масса заполимеризовалась (опыты 7, 8, 10—12), вероятно вследствие аммонолиза связи кремний—алкоксил. Поэтому опыты по гидрированию β-цианэтилтриалкоксисиланов проводились в абсолютном спирте и в отсутствие аммиака (опыты 9, 13—16).

Из табл. 1 видно также, что при гидрировании β-цианэтилтриалкоксисилана в присутствии растворителя (этанола) получено 68% первичного амина, вторичный амин не был выделен (опыт 15), а в отсутствие растворителя в тех же условиях было получено 40% первичного амина и 25% вторичного амина. По-видимому, растворитель играет роль разбавителя, который уменьшает вероятность взаимодействия промежуточного продукта гидрирования (иминосоединения) с образовавшимся амином.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено гидрирование на металлических катализаторах β-цианэтил- и γ-цианпропилсиланов в соответствующие первичные амины.

2. Как и при гидрировании алифатических нитрилов, не содержащих атома кремния, процесс гидрирования наиболее избирательно протекает на скелетном кобальтовом катализаторе.

3. Присутствие аммиака и растворителя благоприятствует образованию первичных аминов. Гидрирование β-цианэтилтриалкоксисиланов может быть осуществлено только в отсутствие аммиака.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdöl and Kohle **10**, 908 (1957); N. L. Baker, Missiles and Rockets 3, 118—126 (1958); РЖХим, № 12, 44190 (1959).
2. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин и др. Докл. АН СССР, **129**, 1064 (1959).
3. А. Д. Петров, В. М. Вдовин и Р. Султанов, Докл. АН СССР 128, 1204 (1959).
4. А. Д. Петров и В. М. Вдовин, Ж. общ. химии 2910 (1959); J. C. Saam, J. L. Speier, J. Organ. Chem. **24**, № 3, 427 (1959).
5. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, С. И. Садых-Заде, Докл. АН СССР **100**, 711 (1955).
6. K. Hoshino, K. Noisoiki, J. Chem. Soc., Japan **62**, 1215 (1941).
7. W. H. Carothers, C. A. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 3051 (1925).
8. E. J. Schwoegler, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3499 (1939).

Б. А. АРБУЗОВ и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Среди большого числа фосфорорганических инсектицидов видное место занимают различные серусодержащие эфиры кислот фосфора и, в частности, смешанные эфиры тиофосфорной кислоты. В литературе описаны некоторые представители O,O-диалкил-S--12-дикарбалкоксиэтилтиофосфатов как весьма эффективные акарицидные и инсектицидные средства [1]. С целью изучения инсектицидных свойств и физиологической активности нами были синтезированы некоторые O,O-диалкил-S-карбалкоксиметилтиофосфаты. Изучение инсектицидных свойств полученных нами эфиров показало, что некоторые из них обладают высокой инсектицидной активностью (таблица). Акарицидные свойства нами пока не изучались. Полученные нами эфиры изучаются так же, как противоглаукоматозные средства.

Эфиры O,O-диалкил-S-карбалкоксиметилфосфиновых кислот получались нами по следующей схеме:

$$(RO)_2POH + Na \longrightarrow (RO)_2PONa$$

$$(RO)_2PONa + S \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}{-}ONa$$

$$(RO)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}ONa + HalCH_2R' \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}SCH_2R'$$

где $R = C_2H_5$; $i = C_3H_7$; $n = C_4H_9$; $R^1 = COOC_2H_5$; $COOCH_3$; CN.

Для уточнения структуры полученных соединений были сняты спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения двух веществ:

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}SCH_2COOC_2H_5$$

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}SCH_2COOCH_3$$

Таблица

Формула	Т. кип. °C (*P мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* вычислено	*MR* найдено	Анализ на P вычислено	Анализ на P найдено	Выход, %	Токсичность (амбарный долгоносик) конц. раствора, %	Токсичность (амбарный долгоносик) гибель к 7 суткам, %
$(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-SCH_2COOCH_3$	129 (3)	1,4645	1,2192	55,10	54,85	12,81	12,92 12,93	26,0	0,05 0, 1	100 100
$(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}\ S-CH_2COOC_2H_5$	138 (3)	1,4622	1,1826	59,71	59,57	12,11	12,12 12,26	71,7	0,05 0, 1	95 100
$(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-S-CH_2CH_2COOCH_3$	137 (3)	1,4640	1,1867	59,73	59,55	12,11	12,30 12,24	30,5	0,05 0, 1	0 0
$(i-C_3H_7O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-SCH_2COOC_2H_5$	134 (3)	1,4568	1,1203	68,95	69,05	10,92	11,08 10,93	66,0	0,05 0, 1	0 0
$(C_4H_9O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-SCH_2COOC_2H_5$	150, (2,5)	1,4642	1,0984	78,19	78,43	9,94	9,83 9,85	40,0	0,05 0, 1	2 12
$(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-SCH_2CN$	132—135 (3)	1,4700	1,1970	49,16	48,71	14,83	15,10 15,09	24,0	0,01 0,05 0, 1	32 100 100/18ч.

В обоих случаях наблюдалась интенсивная полоса инфракрасного поглощения P—O связи с максимумом 1260—66 *см*$^{-1}$. В то же время в спектрах комбинационного рассеяния при 600 *см*$^{-1}$ нет линий, выделяющихся значительной интенсивностью, что нужно было бы ожидать для P=S-связи. Доказанная тиольная структура полученных соединений согласуется с выводами, сделаными Кабачником с сотрудниками [2] для эфиров алкилтиофосфиновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диэтилкарбэтоксиметилтиофосфата. К диэтилфосфиту натрия, полученному из 8,5 *г* металлического натрия, 50 *г* диэтилфосфористой кислоты в 250 *мл* бензина, было присоединено 11,6 *г* серы. После часового нагревания к выпавшей соли прикапано 60,5 *г* бромуксусного эфира. Затем реакционная смесь нагревалась в течение 2 час., осадок отфильтровывался, бензин отгонялся и остаток разгонялся в вакууме. Получено 60,7 *г* диэтилкарбэтоксиметилтиофосфата с константами, указанными в таблице. Аналогично описанному синтезу были получены также диэтилкарбметоксиметилтиофосфат, диэтил-β-карбметоксиэтилтиофосфат, диизопропилкарбэтоксиметилтиофосфат, дибутилкарбэтоксиметилтиофосфат и диэтилцианметилтиофосфат, константы которых представлены в таблице.

ВЫВОДЫ

Получено 6 не описанных в литературе эфиров O, O-диалкил-S-карбалкоксиметилфосфиновых кислот и доказана их структура.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
11.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Мельников, Я.А. Мандельбаум, К. Швецова-Шиловская, Ж. хим. средства защиты растений, № 3, 19 (1957).
2. М.И. Кабачник, Т.А. Мастрюкова, Н.И. Курочкин, Н.П. Родионова и Е.М. Попов, Ж. общ. химии 26, 2228 (1956).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ДИАЛКИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

Нами было показано, что эфиры диалкилборных кислот легко образуются при действии спиртов на бортриалкилы [1, 2] или эфиры диалкилтиоборных кислот [3, 4]. В данном сообщении приводятся результаты превращений три-н.пропил-, три-н.бутилбора, н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты и метилового эфира ди-н.пропилборной кислоты под действием ацетилацетона.

При взаимодействии три-н.пропилбора или три-н.бутилбора и ацетилацетона получаются ацетилацетонаты соответствующих диалкилборных кислот (II).

$$R_3B + CH_3COCH_2COCH_3 \longrightarrow \left[R_3\overset{-}{B} \begin{matrix} O-C \begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix} \\ O=C \begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} \right] H^+ \longrightarrow R_2B \begin{matrix} O-C \begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix} \\ \leftarrow O=C \begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + RH$$

(I) (II)

где $R = н\text{-}C_3H_7$, $н\text{-}C_4H_9$

Процесс протекает следующим образом. После короткого индукционного периода, необходимого, по-видимому, для энолизации ацетилацетона и образования борениевой кислоты (I), начинается бурная реакция, сопровождающаяся сильным самопроизвольным разогреванием. Образующийся на первой стадии реакции анион борениевой кислоты (I) отщепляет в виде аниона радикал R^-, дающий с протоном предельный углеводород, и превращается в соединение (II).

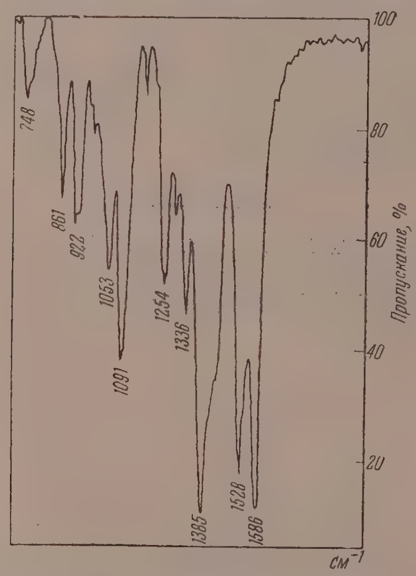
Ацетилацетонат ди-н.бутилборной кислоты синтезирован также нагреванием н.бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты и ацетилацетона.

$$(n\text{-}C_4H_9)_2BSC_4H_9\text{-}n + CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_2B\begin{matrix}O-C(CH_3)\\ \| \\ CH \\ O=C(CH_3)\end{matrix} + n\text{-}C_4H_9SH$$

Третий удобный метод синтеза соединений типа (II) представляет реакция переэтерификации. Так, при нагревании смеси метилового эфира ди-н.пропилборной кислоты и ацетилацетона получен ацетилацетонат ди-н.пропилборной кислоты.

$$(n\text{-}C_3H_7)_2BOCH_3 + CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow (n\text{-}C_3H_7)_2B\begin{matrix}O-C(CH_3)\\ \| \\ CH \\ O=C(CH_3)\end{matrix} + CH_3OH$$

Ацетилацетонаты диалкилборных кислот представляют собой подвижные золотисто-зеленые жидкости, устойчивые к сухому воздуху, но гидролизующиеся и окисляю-



щиеся на влажном воздухе. Необычная устойчивость этих соединений по сравнению с эфирами диалкилборных кислот, которые воспламеняются на воздухе, вызвана наличием внутрикоординационной связи. На фиг. 1 приведен спектр ацетилацетоната ди-н.пропилборной кислоты в CCl_4. Полоса поглощения 1528 $см^{-1}$ (полоса «В») приписывается двойной углерод-углеродной связи, а полоса 1586 $см^{-1}$ (полоса «А») комплексно связанной карбонильной группе внутрикомплексных β-дикарбонильных соединений различных металлов (см. например, [5—7]). При снятии спектров ацетилацетонатов (II) в хлороформе сдвига этих полос не наблюдалось. Аналогичное внутрикомплексное соединение получено Джерардом и соавторами [8] при взаимодействии ди-н.бутилборхлорида и ацетоуксусного эфира.

Ацетилацетонаты органических соединений бора до сих пор не были известны. Однако еще в 1905 г. Дильтей действием ацетилацетона на BCl_3 получил гетерополярное соединение, содержащее одновалентный борониевый комплекс (III) [9]. Это и другие аналогичные производные бора позднее исследовались Беллами и др. [10]. Шефер и Браун [11] синтезировали производное ортобората (IV).

$$\left[\begin{matrix}CH_3-C-O & & O=C-CH_3\\ CH & B & CH\\ CH_3-C=O & & O-C-CH_3\end{matrix}\right]^+ Cl^- \qquad C_6H_4\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}B\begin{matrix}O-C(CH_3)\\ \| \\ CH \\ O=C(CH_3)\end{matrix}$$

(III) (IV)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Ацетилацетонат ди-н.пропилборной кислоты. Из три-н.пропилбора. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, вводом для азота и капельной воронкой и соединенную через холодильник с газометром, поместили 11,2 *г* (0,08 *М*) три-н.пропилбора и в течение 40 мин. прибавляли 9 *мл* (0,088 *М*) ацетилацетона с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси самопроизвольно не поднималась выше 40—50°, так как реакция идет очень бурно. Смесь окрасилась в красный цвет. Постепенно нагрели реакционную массу до 155° и держали при этой температуре 10 мин. Окраска изменилась на светло-зеленую. Выделилось 2 *л* газа, содержащего 0,08 *М* пропана. При фракционировании получено 13,06 *г* (92,7%) ацетилацетоната ди-н.пропилборной кислоты с т. кип. 105—107° (10 *мм*). После повторной перегонки вещество имело т. кип. 112,5—113,5° (14 *мм*); n_D^{20}1,4660; d_4^{20}0,8938. Найдено: С 67,40; 67,37; Н 10,71; 10,54; В 5,60%. $C_{11}H_{21}BO_2$. Вычислено: С 67,37; Н 10,79; В 5,52%.

Ацетилацетонат ди-н.пропилборной кислоты — желто-зеленая жидкость, растворимая в органических растворителях. На воздухе гидролизуется, но не окисляется. При стоянии в течение месяца в колбе, снабженной хлоркальциевой трубкой, показатель преломления почти не изменился.

Из метилового эфира ди-н.пропилборной кислоты. В колбу Фаворского поместили 4,63 *г* (0.035 *М*) метилового эфира ди-н.пропилборной кислоты и добавили 4 *мл* (0,039 *М*) ацетилацетона. Наблюдалось самопроизвольное разогревание смеси. Раствор окрасился в светло-зеленый цвет. Реакционную массу нагревали в течение 15 мин. при 110—120° (температура бани). Отогналось ~ 1 *мл* метанола. После фракционирования в вакууме получено 6,48 *г* (91,3%) ацетилацетона ди-н.пропилборной кислоты с т. кип. 103—105° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4653.

Ацетилацетонат ди-н.бутилборной кислоты. Из н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты. В колбу с нисходящим холодильником поместили 8,46 *г* (0,04 *М*) н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты и прибавили 6 *мл* (0,058 *М*) ацетилацетона. Смесь самопроизвольно очень сильно разогрелась. Реакционную массу в течение получаса нагревали при 150—190°. Выделилось 3,46 *г* (97%) н. бутилмеркаптана. Остаток фракционировали в вакууме. Получено 7,8 *г* (88,5%) ацетилацетоната ди-н.бутилборной кислоты; т. кип. 134—135° (13 *мм*); n_D^{20}1,4667; d_4^{20}0,888. Найдено: С 68,95; 69,10; Н 11,09; 11,15; В 5,04; 4,99%. $C_{13}H_{25}BO_2$. Вычислено: С 69,65; Н 11,24; В 4,85%.

Ацетилацетонат ди-н.бутилборной кислоты — подвижная желтая жидкость, обладающая слабым запахом ацетилацетона, растворим в органических растворителях, на воздухе гидролизуется.

Из три-н.бутилбора. К 6,46 *г*. (0,035 *М*) три-н. бутилбора, помещенному в колбу с обратным холодильником, постепенно прибавил 4 *мл* (0,039 *М*) ацетилацетона, и смесь в течение 30 мин. нагревали при 170—175° (температура бани).После фракционированной перегонки выделено 6,61 *г* (83,1%) ацетилацетоната ди-н.бутилборной кислоты с т. кип. 123—125° (8 *мм*).

Инфракрасные спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14, толщина слоя 0,1 *мм*; концентрация раствора в CCl_4~5%.

Авторы выражают благодарность Б. В. Лопатину за снятие спектров.

ВЫВОДЫ

Внутрикомплексные ацетилацетонаты диалкилборных кислот легко получаются при действии ацетилацетона на бортриалкилы, эфиры диалкилтиоборных и диалкилборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов, Докл. АН СССР **126**, 575 (1959).
2. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1872.
3. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 172.
4. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Ж. общ. химии **29**, 1648 (1959).
5. J. Lecompte, Disc. Faraday Soc., **9**, 125 (1950).
6. R. P. Dryden, A. Winston, J. Phys. Chem. **62**, 635 (1958).
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
8. W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Shafferman, Chemistry and Industrie, **1958**, 722.
9. W. Dilthey, Ann. d. Chem. **344**, 300 (1905).
10. L. J. Bellamy, G. S. Spicer, J. D. H. Strickland, J. Chem. Soc. **1959**, 4653.
11. H. Schäfer, O. Braun, Naturwissenschaften **39**, 280 (1952).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

СИНТЕЗ МЕРКАПТАЛЕЙ

В последние годы началось широкое изучение реакций между ацеталями альдегидов и виниловыми эфирами и использование их для получения разнообразных полиеновых соединений [1—3]. В частности, в работах Михайлова, Тер-Саркисян и Поварова было показано, что при конденсации ацеталей ароматических альдегидов и кетонов с непредельными эфирами легко могут быть получены жирноароматические эфироацетали, непредельные альдегиды и арилпроизводные полиеновых углеводородов [4—6].

Однако в некоторых случаях, особенно для ненасыщенных альдегидов, препаративное использование ацеталей осложняется их трудной доступностью. В то же время известно, что сернистые аналоги ацеталей — меркаптали легко получаются при действии меркаптанов на альдегиды и кетоны в присутствии кислых катализаторов. В связи с этим нами синтезированы меркаптали, главным образом ненасыщенных альдегидов, с целью изучения не исследованных до настоящего времени конденсаций этих соединений с α,β-ненасыщенными эфирами. Относительно синтеза меркапталей ненасыщенных альдегидов в литературе имеются лишь немногочисленные указания [7, 8]. Интересно отметить, что по литературным данным [8] кротоновый альдегид в присутствии катализатора тритона Б присоединяет меркаптан по двойным связям, тогда как коричный альдегид даже с этим катализатором реагирует с бензилмеркаптаном с образованием дибензилмеркапталя.

В данной работе приводится синтез диэтилмеркапталей непредельных альдегидов: коричного (I), 5-фенилпентадиен-2,4-аля (II), цитраля (III), β-циклоцитраля (IV), а также бензальдегида (V) и фурфурола (VI). Диэтилмеркаптали бензальдегида [9] и фурфурола [7] были описаны ранее, но их температуры кипения существенно отличаются от наших данных, а остальные константы в работах не указаны.

Меркаптали изученных нами альдегидов получались в мягких условиях с хорошими выходами и легко очищались перегонкой в вакууме. Реакции между альдегидами и этилмеркаптаном проводились в присутствии хлористого цинка и во всех случаях однозначно протекали по карбонильной группе. Преимущество синтеза меркапталей по сравнению с ацеталями особенно ярко сказывается на примере β-циклоцитраля. В то время как диэтилацеталь β-циклоцитраля [10] получается с низким выходом и трудно отделяется от исходного альдегида, его диэтилмеркапталь образуется с хорошим выходом и легко очищается. Результаты работы сведены в таблицу. В последующих сообщениях будут описаны конденсации некоторых из синтезированных нами меркапталей с α,β-ненасыщенными эфирами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диэтилмеркапталей. К охлажденной до (—2°) смеси 0,27 *М* этилмеркаптана, 2,5 *г* безводного хлористого цинка и 2,5 *г* безводного сернокислого натрия прибавляли по каплям 0,1 *М* альдегида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше нуля. По окончании прибавления альдегида смесь выдерживали в течение 20 час. в холодильнике, выливали на ледяную воду, а выделившееся масло извлекали эфиром. Эфирный раствор дважды промывали 10%-ным раствором щелочи, затем водой и высушивали над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Выходы и константы полученных соединений сведены в таблицу.

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы диэтилмеркаптали коричного альдегида, 5-фенилпентадиен-2,4-аля, цитраля и β-циклоцитраля.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Helv. chem. acta 39, 246 (1956).
2. O. Isler et all., Helv. chim. acta 40, 456 (1957).
3. И. Н. Назаров, И. И. Назарова и И. В. Торгов, Докл. АН СССР 122, 82 (1958).
4. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1239.
5. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Ж. общ. химии 29, 1649 (1959).
6. Б. М. Михайлов и Г. Т. Тер-Саркисян, Ж. общ. химии 29, 2560, (1959).
7. T. Yamanishi, I. Obato, J. Agric, Chem. Soc., Japan 27, 652 (1953).
8. I. Lester, S. Zabo, F. Stiller, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3667 (1948).
9. H. Hamptman, B. Wladislaw, J. Amer. Chem. Soc. 72, 707 (1950).
10. И. Н. Назаров и Ж. А. Красная, Докл. АН СССР 121, 1034 (1958).

Таблица

Синтез диэтилмеркапталей $RCH(SC_2H_5)_2$

R	Выход, %	Т. кип., °C) (p мм рт. ст.)	Т. пл. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	S найдено	S вычислено
I —CH=CH—	73,5	134—135 (0, 5)	—	1,5938	1,0512	76,94	73,55	65,51 65,57	65,49	7,63 7,39	7,61	26,42 26,88	26,90
II —CH=CH—CH=CH—	55,1	183—187 (2, 5)	49—50,5	—	—	—	—	68,06 68,20	68,14	7,78 7,83	7,63	24,21 24,39	24,23
III CH_3 CH_3 CH_3	70,1	98—100 (0,08)	—	1,5248	0,9589	82,58	81, 3	64,95 65,01	65,05	10,13 10,40	10,14	24,50 24,47	24.81
	68,1	106—107 (0,18)	—	1,5359	1,0031	80,34	79,57	65,04 65,06	65,05	10,02 10,12	10,14	23,86 23,70	24,81
IV CH_3 CH_3 * CH_3	77,5	129—129 (3)	—	1,5725	1,0570	66,14	64,78	62,44 62,42	62,20	7,66 7,75	7,60	30,56 30,44	30,20
V	74,9	80— 82 (0,07)	—	1,5458	1,0967	58,40	57,65	53,48 53,45	53,42	6,92 6,90	6,97	31,34 31,35	31,70
VI O													

* Выдержка при 0° продолжалась 45 час.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

КОНДЕНСАЦИЯ МЕРКАПТАЛЕЙ С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Реакции конденсации меркапталей с винилэтиловым эфиром до сих пор не изучены. Попытка провести конденсацию между диэтилмеркапталем уксусного альдегида и винилэтиловым эфиром привела к получению низкомолекулярного полимера винилэтилового эфира с концевой меркаптальной группой [1].

В настоящей работе исследованы конденсации синтезированных нами ранее [2] диэтилмеркапталей бензальдегида, коричного альдегида и β-циклоцитраля с винилэтиловым эфиром. Реакции проходили в присутствии эфирата трехфтористого бора или хлористого цинка и приводили к образованию монотиоацеталей меркаптоальдегидов по схеме:

$$RCH(SC_2H_5)_2 + CH_2{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow RCH(SC_2H_5)CH_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix},$$

где

R = C_6H_5- (I); $C_6H_5CH{=}CH-$ (II); 2,6,6-триметилциклогекс-1-енил- (III)

Диэтилмеркаптали бензойного и коричного альдегидов труднее вступают в реакцию с винилэтиловым эфиром, чем диэтилацетали этих альдегидов [3, 4]. При повышении температуры реакции увеличивается образование продуктов присоединения к меркапталю двух, трех и т. д. молекул винилэтилового эфира.

Смешанные ацетали меркаптоальдегидов представляют собой устойчивые, хорошо перегоняющиеся соединения с неприятным запахом. Наличие меркаптальной группы и этилмеркаптогрупп, находящихся у углеродного атома, связанного двойной связью, определялось реакцией с сулемой в спирте. Эта реакция предложена для количественного определения алкилмеркаптогрупп в винилтиоэфирах [5] и меркапталях [5, 6]. Монотиоацетали меркаптоальдегидов так же, как и этоксиацетали, при кипячении с ледяной уксусной кислотой превращаются в ненасыщенные альдегиды. Так, из 1-этокси-1,3-ди-(этилмеркапто)-3-фенилпропана (I) был получен коричный альдегид, а из 1-этокси-1,3-ди-(этилмеркапто)-5-фенилпентена-4 (II) — 5-фенилпентадиен-2,4-аль. При омылении (I) в присутствии 2,4-динитрофенилгидразона, без предварительного отщепления этилмеркаптана, удалось выделить 2,4-динитрофенилгидразон 3-фенил-3-этилмеркаптопропаналя (IV), который при кипячении со спиртовым раствором HCl превращался в 2,4-динитрофенилгидразон коричного альдегида. Указанные реакции доказывают строение полученных соединений. Интересно было проследить, каким образом происходит присоединение к монотиоацеталям второй молекулы винилэтилового эфира. Это было выяснено нами на примере реакции (I) с винилэтиловым эфиром. Оказалось, что при этом происходит отрыв не этокси-, а этилмеркаптогруппы и получается новый монотиоацеталь, а именно: 1,3-диэтокси-1,5-ди-(этилмеркапто)-5-фенилпентан (V).

$$\underset{(I)}{C_6H_5CH(SC_2H_5)CH_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}} + CH_2{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH(SC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} \qquad (V)$$

Строение (V) доказано наличием в нем одной подвижной меркаптогруппы (реакция с сулемой) и получением из него 2,4-динитрофенилгидразона 5-фенил-5-этилмеркаптопентен-2-аля (VI), который далее превращался в 2,4-динитрофенилгидразон 5-фенилпентадиен-2,4-аля

Таблица 1

Синтез монотиоацеталей $R\ CH(SC_2H_5)\text{—}CH(SC_2H_5)(OC_2H_5)$

R	Условия реакции		Выход, %	Т. кип., °C (p мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		C		H		S		C_2H_5S	
	катализатор	температура, °C					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	$BF_3(OC_2H_5)_2$	0—2	42,4	113—115 (0,08)	1,5370	1,0305	86,23	84,89	63,17 63,33	63,38	8,46 8,55	8,50	21,97 22,20	22,50	21,22 21,19	42,94
CH=CH—	$ZnCl_2$	28—30	24,1	158—160 (0,12)	1,5591	1,0400	96,56	94,2	65,60 65,77	65,74	8,21 8,25	8,44	—	—	38,92 38,78	39,36
CH_3, CH_3, CH_3	$ZnCl_2$	22—24	35,5	126—127 (0,09)	1,5200	0,9954	101,00	99,58	65,50 65,66	65,39	10,20 10,36	10,36	19,50 19,76	19,40	39,51 39,76	40,40

$$C_6H_5CH(SC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2CH(OC_2H_5)(SC_2H_5) + NH_2NH-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH(SC_2H_5)-CH_2CH{=}CH-CH{=}N\cdot NH-C_6H_3(NO_2)-NO_2$$

(VI)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация диэтилмеркапталей с винилэтиловым эфиром. К смеси 0,2 *М* диэтилмеркапталя и катализатора (0,5 *г* эфирата BF_3 или 7 *мл* 10%-ного раствора хлористого цинка в этилацетате) прибавляли по каплям 0,1 *М* винилового эфира с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше заданной.

По окончании прибавления смесь размешивали еще 40 мин. при той же температуре и смешивали с эфиром. Эфирный раствор промывали 5%-ным раствором щелочи, водой, высушивали над сернокислым натрием, эфир отгоняли, а остаток фракционировали в вакууме. Условия реакций, выходы (на вошедший в реакцию меркапталь) и константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Коричный альдегид. Смесь 12 *г* (I), 20 *мл* ледяной уксусной кислоты и 2 *г* ацетата натрия кипятили в токе азота в течение 6 час., охлаждали, выливали на лед и выделившееся масло экстрагировали эфиром. Получено 2,9 *г* (52,1%) коричного альдегида с т. кип. 163—165° (35 *мм*); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 251—253°. Литературные данные [7]; т. пл. 252—253°.

5-фенилпентадиен-2,4-аль. Смесь 5 *г* (II), 8 *мл* уксусной кислоты и 0,8 *г* ацетата натрия кипятили в токе азота в течение 3 час. После обычной обработки получено 0,8 *г* (32%) 5-фенилпентадиен-2,4-аля с. т. кип. 110—115° (0,4 *мм*); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 199—202°. Литературные данные [3]; т. пл. 200—202°.

2,4-Динитрофенилгидразон 3-фенил-3-этилмеркаптопропаналя IV. К 1,1 *г* (I) прибавляли 10 *мл* 20%-ного спиртового раствора сулемы, осадок этилмеркаптомеркурхлорида отфильтровывали, а к фильтрату добавляли спиртовой раствор 2,4-динитрофенилгидразина. После нескольких кристаллизаций гидразона из смеси спирта и этилацетата, а затем из спирта получали 2,4-динитрофенилгидразон 3-фенил-3-этилмеркаптопропаналя (IV) в виде оранжевых кристаллов с т. пл. 100—103°. Найдено: С 53,86; Н 4,68; S 8, 46%. $C_{17}H_{18}N_4O_4S$ Вычислено: С 53,56; Н 4, 85; S 8, 56%.

При кипячении раствора 0,2 *г* (IV) в 5 *мл* спирта с 0,5 *мл* соляной кислоты в течение 1,5 час. получено 0,14 г 2,4-динитрофенилгидразона коричного альдегида с т. пл. 249—250°.

Конденсация 1-этокси-1,3-ди-(этилмеркапто)-3-фенилпропана с винилэтиловым эфиром. К смеси 22,2 *г* (0,078 *М*) (I) и 0,3 *г* эфирата BF_3 при температуре 20—22° в течение 30 мин. прибавляли 2,8 *г* (0,039 *М*) винилэтилового эфира. Смесь перемешивали еще 30 мин. при той же температуре и обрабатывали, как описано выше. После двукратной перегонки остатка в вакууме получено: 1) 16,6 *г* исходного вещества с т. кип. 108—113° (0,09 *мм*); n_D^{20}1,5330; 2) 1,2 *г* (выход 17,1%, считая на вошедший в реакцию меркапталь) 1,3-диэтокси-1,5-ди(этилмеркапто)-5-фенилпентана (V) с т. кип. 158—160° (0,1 *мм*); n_D^{20}1,5260; d_4^{20}1,0254; найдено MR 106,74; вычислено MR 105,01. Найдено: С 63,88; Н 9,21; S 17,58; C_2H_5 S 16,86%. $C_{19}H_{32}O_2S_2$. Вычислено: 64,00; Н 9,02; S 18,00; C_2H_5S 34,35%.

2,4-Динитрофенилгидразон 3-этокси-5-этилмеркапто-5-фенилпентен-2-аля (VI). Из 1,2 *г* (V) в описанных выше условиях получено 0,8 *г* смеси 2,4-динитрофенилгидразонов 5-фенил-5-этилмеркаптопентен-2-аля (VI) и 5-фенилпентадиен-2,4-аля, из которой после нескольких кристаллизаций из смеси этилацетата и спирта, а затем из спирта выделен (VI) в виде блестящих оранжевых кристаллов с т. пл. 149—151,5°. Найдено: S 7,63; 7,76; N 14,03; 14,19%. $C_{19}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено: S 8,08; N 13,99%. После трехчасового кипячения раствора 0,2 *г* (VI) в 15 *мл* спирта с несколькими каплями HBr получено 0,12 *г* 2,4-динитрофенилгидразона 5-фенилпентадиен-2,4-аля с т. пл. 200—202° [3].

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация диэтилмеркапталей коричного альдегида, бензальдегида и β-циклоцитраля с винилэтиловым эфиром в присутствии кислых катализаторов.

2. В результате этих реакций с одной молекулой винилэтилового эфира получаются монотиоацетали меркаптоальдегидов $RCH(SC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)SC_2H_5$.

3. Присоединение второй молекулы винилэтилового эфира к 1-этокси-1,3-ди-(этилмеркапто)-3-фенилпропану происходит с отрывом алкилмеркапто-группы и приводит к образованию 1,3-диэтокси-1,5-ди-(этилмеркапто)-5-фенилпентану.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и В. М. Караваева, Высокомолекулярные соединения **4**, 590 (1959).
2. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1886.
3. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Ж. общ. химии **29**, 2560 (1959).
4. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1957**, 1239.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, **1954**, 526.
6. D. S. Tarbell, D. P. Harnish, Chem. Rev. **49**, 67 (1951).
7. L. Bert, P. Ch. Dorier, Compt. rend. **191**, 332 (1930).

Н. И. ШУЙКИН и ТЯНЬ СИН-ХУА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

В предыдущей работы [1] мы исследовали гидродеметилирование метилциклогексана в присутствии никелевых катализаторов. Было показано, что на никель-глиноземом катализаторе наряду с деметилированием боковой группы метилциклогексана наблюдается ряд других превращений. Подобное изучение реакции гидродеметилирования метилциклогексана и превращений образующихся при этом углеводородов имеет не только существенное значение для управления процессом деметилирования, но представляет и теоретический интерес.

В настоящей работе мы исследовали превращения циклогексана, метилциклопентана и толуола на никель-глиноземном катализаторе. Был детально исследован состав полученных катализатов, а также состав катализата, полученного ранее [1] при изучении превращений метилциклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные углеводороды обладали свойствами, приведенными в табл. 1.

Опыты проводились в установке проточного типа [2] при 360° и давлении водорода 20 *атм* в присутствии 10%-ного $Ni—Al_2O_3$-катализатора. Исходные углеводороды пропускались с объемной скоростью 0,2 $час^{-1}$, при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1.

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип. °C (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклогексан	80,6	1,4261	0,7784
Метилциклопентан	71,8	1,4096	0,7484
Толуол	110,6	1,4966	0,8673

Полученные в опытах с циклогексаном и метилциклопентаном катализаты анализировались методом газожидкостной хроматографии [3]; катализаты, полученные в опытах с метилциклогексаном и толуолом анализировались комбинированным методом хроматографической адсорбции на силикагеле, четкой ректификации, газожидкостной хроматографии и дегидрирования шестичленных циклов на Pt—C—Fe-катализаторе [4]. Результаты исследования состава катализатов приведены в табл 2.

Таблица 2

Исходный углеводород	Выход жидкого катализата, %	Углеводороды, найденные в катализатах, %												
		C—C—C(C)—C	C—C—C—C—C	[циклопентан]	C—C—C—C—C—C	C—C—C—C(C)—C	C—C—C(C)—C—C	[метилциклопентан]	Алканы состава C_7	Изомерн. диметилциклопентаны	[циклогексан]	[метилциклогексан]	[бензол]	[толуол]
[метилциклопентан]	63,8	3,2	1,6	3,3	1,5	8,5	6,4	71,5	—	—	4,0	—	Следы	—
[циклогексан]	75,0	2,8	5,5	2,6	4,9	4,3	2,5	5,5	—	—	60,0	—	12,0	—
[метилциклогексан]	80,0	0,4	0,4	0,2	1,1	1,1	0,8	1,9	1,6*	1,0**	26,1	39,3	4,1	17,5
[толуол]	88,3	0,2	0,1	—	0,3	0,4	0,4	0,8	0,6*	0,5**	12,1	34,7	7,7	37,1

* 2-Метилгексан, 3-метилгексан, 2,3-диметилпентан и 2,4-диметилпентан.
**1,3- и 1,2-диметилциклопентаны.

Полученные данные показывают, что циклогексан в принятых условиях дегидри-руется в бензол, а также изомеризуется в метилциклопентан. Соотношение выходов трех гексанов, полученных в результате размыкания кольца метилциклопентана на Ni—Al_2O_3-катализатор под давлением водорода согласуется с наблюдениями предыдущих авторов по гидрогенолизу пентаметиленового цикла в присутствии Pt—C [5] и скелетного никелевого катализатора [6], когда метильная группа в пентаметиленовом цикле оказывает экранирующее влияние на гидрогенолиз C—C связей кольца.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что из циклогексана образуется н. гексан, причем в бóльшем количестве, чем из метилциклопентана. Этот факт дает основание предполагать, что молекула циклогексана в присутствии Ni—Al_2O_3-катализатора, по-видимому частично подвергается непосредственному размыканию с образованием н. гексана.

$$\text{циклогексан} \xrightarrow[H_2]{Ni-Al_2O_3} C-C-C-C-C-C$$

Однако это предположение не исключает предложенный одним из нас механизм [7] одновременного разрыва всех связей шестичленного цикла с образованием метана, так как отходящие газы главным образом состоят из водорода и метана.

$$\text{циклогексан} \longrightarrow 6\,(CH_2) \xrightarrow{6H_2} 6CH_4$$

Следует допустить, что в принятых условиях оба эти процесса могут проходить параллельно. В катализате метилциклогексана мы обнаружили заметное количество 3-метилгексана и 2-метилгексана. Возможно, что при гидрогенолизе метилциклогексана, как и метилциклопентана на Ni—Al_2O_3-катализаторе, метильная группа оказывает экранирующее влияние на направление размыкания C—C связей кольца. Из данных табл. 2. также видно, что в случае толуола общий выход продуктов деметилирования — бензола и циклогексана — меньше, чем в тех же условиях из метилциклогексана. Вероятно, в принятых условиях на Ni—Al_2O_3-катализаторе связь $C_{алиф.}$ $C_{аром.}$ расщепляется труднее, чем связь $C_{алиф.}$ $C_{алицикл.}$

На основании проведенного исследования мы предлагаем следующую схему превращений метилциклогексана Ni—Al_2O_3-катализаторе при повышенном давлении водорода.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы превращения циклогексана, метилциклопентана и толуола в присутствии Ni—Al_2O_3-катализатора при 360° (20 *атм* давления), молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1 и объемной скорости пропускания 0,2 $час^{-1}$.

2. В этих условиях каталитического гидрогенолиза боковой группы установлены некоторые побочные направления реакций метилциклогексана в сторону сжатия шестичленного цикла в пятичленный и частичного гидрогенолиза как пятичленного, так и шестичленного колец.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25 III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и Тянь Син-хуа, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, № 11.
2. Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и З. П. Полякова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1476.
3. Д. А. Кондратьев, М. А. Марков и Х. М. Миначев, Заводск. лаборатория 25, № 11, 1034 (1959).
4. И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, Докл. АН СССР 88, 71 (1953).
5. Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук 1947, 183.
6. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1256.
7. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР 3, № 4, 255 (1934); Н. И. Шуйкин, Ж. Общ. химии 7, 1015 (1937).

Н. Я. ЛЕНШИНА, В. С. ИВАНОВА и В. И. ИВАНОВ

ОКИСЛЕНИЕ ДИКАРБОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛАМИ АЗОТА

Действием окислами азота на препараты диальдегидцеллюлозы нами ранее [1] были получены производные целлюлозы, названные трикарбоксицеллюлозами, представляющие, с химической точки зрения, полиацеталь глиоксиловой, эритроновой и глюкуроновой кислот (схема 1).

COOH COOH CH₂OH H OH CH₂OH
—O— H H H H OH H H H H O —O—
H O O O H H H O H
CH₂OH COOH COOH COOH COOH COOH

Действием окислами азота на диальдегидцеллюлозу с теоретическим содержанием альдегидных групп (36,9% CHO) впервые нами [2] был получен практически чистый полиацеталь глиоксиловой и эритроновой кислот. Данные по изучению окислительных превращений диальдегидцеллюлозы под действием окислов азота привели нас к выводу, что типичная реакция окисления по C_6 [3] в разомкнутом пирановом цикле (схема 2, II) * крайне затруднена. На основании экспериментальных данных нами было установлено, что окисление первичных гидроксилов в препаратах диальдегидцеллюлоз окислами азота в статических условиях идет в глюкозных остатках, имеющих пирановый цикл. Было сделано предположение, что на окисление гидроксилов у C_6 влияет размыкание піранового цикла. Для подтверждения этого предположения в дальнейшем были проведены опыты по окислению окислами азота препаратов дикарбоксицеллюлоз, имеющих разомкнутый пирановый цикл с карбоксильными группами у C_2 и C_3 атомов (схема 2, III). Наши предположения о влиянии пиранового цикла подтверждаются

H OH CHO CHO COOH COOH
—O— OH H H O H —O— H H O— —O— H H O—
H H H H H O
CH₂OH CH₂OH CH₂OH

(I) (II) (III)

* В формулах I, II и IIa пропущен ацетальный кислород.

аналогичным поведением низкомолекулярных соединений. Так, при окислении линейных спиртов [4] окислами азота не наблюдается специфического окисления первичного гидроксила (следы кислот) по сравнению с циклическими соединениями, например метилглюкозидом. Однако следует подчеркнуть, что при окислении полиуроновых кислот [5, 6] окисление по C_2 и C_3 атомам существенно не затрудняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очищенную хлопковую целлюлозу окисляли последовательно в обычных условиях перйодатом и хлоритом натрия [7] с целью получения препаратов дикарбоксицеллюлоз с различным содержанием карбоксильных групп. Полученные образцы затем окисляли окислами азота (1 вес. ч. NO_2 на 1 вес. ч. образца) в статических условиях при комнатной температуре различное время. Данные приведены в таблице.

Таблица

Данные о скорости окисления дикарбоксицеллюлоз 1 и 2 окислами азота в статических условиях

Время окисления, час.	Содержание карбоксильных групп после окисления окислами азота, %			И/С
	общие	уроновые (И)	неуроновые (С)	
Дикарбоксицеллюлоза 1 (10% COOH-групп)				
3	12,8	3,5	9,3	0,38
24	21,8	13,0	8,8	1,47
48	25,1	14,5	10,6	1,40
Дикарбоксицеллюлоза 2 (22% COOH-групп)				
12	24,5	2,1	22,4	0,09
24	26,6	3,1	23,5	0,13
72	26,1	3,9	22,2	0,17

Содержание неуроновых карбоксильных групп у C_2 и C_3 до и после окисления окислами азота, как это видно из данных таблицы, практически не изменяется. Это указывает на то, что окисление окислами азота по C_6 во фрагментах с разомкнутым пирановым циклом (схема 2, III) почти не имеет места. Рост общих карбоксилов, как это видно из отношения И/С (см. таблицу) происходит, в основном, за счет уроновых карбоксилов, т. е. за счет окисления гидроксилов у C_6 во фрагментах, имеющих пирановый цикл (схема 2, I). Торможение окисления гидроксила у шестого углеродного атома в разомкнутом пирановом цикле может быть объяснено как размыканием цикла, так и состоянием функциональных групп или обоими этими фактами. Данные об окислении диальдегид- и дикарбоксицеллюлоз окислами азота показали, что независимо от химической природы функций у C_2 и C_3 атомов разомкнутого пиранового цикла окисление по C_6 крайне затруднено.

OH HO OH HC CH H O H H H₂C —O— —O— $\xrightarrow{NO_2}$ O C COOH H O H H O H₂C —O— —O—

(IIa) (IIIa)

Образование полуацеталей C_3—C_3 (схема 3, IIa) [8] и лактонов (схемы 2, 3, IIIa) [9] в условиях окисления окислами азота (кислая среда) переводит гидроксильную группу у C_6 в препаратах диальдегид- и дикарбоксицеллюлоз соответственно из свободного в связанное состояние.

ВЫВОДЫ

При окислении дикарбоксицеллюлозы окислами азота крайне затруднена типичная реакция окисления по C_6 в ангидроглюкозных звеньях во фрагментах с разомкнутым пирановым циклом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова и В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 559.
2. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Докл. АН СССР, 129, 325 (1959).
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 358.
4. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 482.
5. P. L. Whistler, R. Schweiger, J. Amer. Chem. Soc. 80, № 21, 5701 (1958).
6. F. H. S. Head, J. Chem. Soc. 1948, 1135.
7. G. F. Dakidson, T. P. Nevel, J. Text. Inst. 46, т. 407 (1955).
8 И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 249.
9. J. M. Daniel, Tappi 42, № 7, 534 (1959).

Л. И. ЗАХАРКИН и В. И. СТАНКО

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ ТРИАЛЛИЛБОРА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Впервые триаллилбор был получен сравнительно недавно из триаллилбората и аллилмагнийбромида с 33%-ным выходом [1]. В последнее время Топчиев с сотрудниками [2—4] получили триаллилбор с выходом до 92%, прибавлением смеси бромистого аллила и эфирата трехфтористого бора к магнию. Михайлов и Туторская [5] указывают, что выход триаллилбора из аллилмагнийбромида и эфирата трехфтористого бора составлял 68%. В настоящей работе мы нашли, что триаллилбор удобнее получать, исходя из аллилалюминийсесквибромида, который гладко образуется из бромистого аллила и алюминия в присутствии диэтилового эфира [6]. При взаимодействии аллилалюминийсесквибромида с алкилборатом или эфиратом трехфтористого бора триаллилбор образуется согласно следующей схеме:

$$(C_3H_5)_3Al_2Br_3 + BF_3\,(C_2H_5)_2O \longrightarrow B\,(C_3H_5)_3 + AlF_3 + AlBr_3(C_2H_5)_2O$$

$$(C_3H_5)_3Al_2Br_3 + B\,(OC_4H_9)_3 \longrightarrow B\,(C_3H_5)_3 + AlBr_3 + Al\,(OC_4H_9)_3$$

Применение аллилалюминийсесквибромида не требует больших количеств абсолютного эфира и обеспечивает стабильные выходы триаллилбора 78—80% от теорет. В работах Топчиева с сотрудниками [3] и Михайлова и Туторской [5] показана высокая лабильность связи С—В в триаллилборе. Нами также изучены некоторые превращения триаллилбора. При гидрировании на скелетном катализаторе при комнатной температуре под давлением триаллилбор присоединяет три моля водорода и переходит в трипропилбор

$$B\,(C_3H_5)_3 + 3H_2 \longrightarrow B\,(C_3H_7)_3$$

Оказалось, что в отличие от данных Топчиева с сотрудниками [3], триаллилбор легко реагирует с бромом даже при —35°, причем происходит разрыв С—В-связи и присоединение брома к двойным связям с образованием в качестве главного продукта 1, 2, 3-трибромпропана

$$B\,(C_3H_5)_3 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CHBrCH_2Br$$

При нагревании триаллилбора с трибутилборатом происходит реакция диспропорционирования с образованием дибутилового эфира аллилборной кислоты.

$$B\,(C_3H_5) + 2B\,(OC_4H_9)_3 \longrightarrow 3C_3H_5B\,(OC_4H_9)_2$$

Триаллилбор реагирует с хлористой ртутью в водном растворе с образованием, по-видимому аллилмеркурхлорида, который, однако, не удалось выделить в чистом виде. При взаимодействии триаллилбора с треххлористым таллием в водном растворе последний количественно превращается в однохлористый таллий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение триаллилбора. К 15 *г* алюминиевых стружек, 0,1 *г* хлорной ртути и 75 *мл* абсолютного эфира при перемешивании в атмосфере азота постепенно прибавлено 91 *г* бромистого аллила при 35—40°. После добавления бромистого аллила смесь перемешивалась 3 часа при 45—50° почти до полного растворения алюминия. В полученный раствор при перемешивании по каплям прибавлено 28,4 *г* эфирата трехфтористого бора с такой скоростью, чтобы температура удерживалась при 55—60°. После нагревания реакционной смеси при этой температуре еще 3 часа был удален эфир, а из остатка отогнан в интервале 45—74° (20—25 *мм*) триаллилбор. При повторной разгонке получено 21 *г* (78% от теорет.) триаллилбора с т. кип. 59—61° (21 *мм*).

К аллилалюминийсесквибромиду (из 15 *г* алюминиевых стружек и 91 *г* бромистого аллила) в 75 *мл* абсолютного эфира при перемешивании по каплям прибавлено 46 *г* бутилбората при 50—55°. Смесь нагрета при 55—60° в течение 6 час. При повторной разгонке сырого продукта в вакууме было получено 22,5 *г* (80,5% от теорет.) триаллилбора. Триаллилбор был перегнан на колонке со стеклянной насадкой (25 теоретических тарелок): т. кип. 52,5—53,0° (18 *мм*); 153,5—154° (720 *мм*); n_D^{20}1,4512; d_4^{20} 0,7745. Литературные данные [3]: т. кип. 155°; 44—46° (10 *мм*); n_D^{20}1,4500; d_4^{20}0,7689 [2]:т.кип. 62—65° (15 *мм*); d_4^{20}0,7178.

Гидрирование триаллилбора. В продутый азотом автоклав на 150 *мл* загружено 13,4 *г* (0,1 *М*) триаллилбора в 70 *мл* гексана и 5 *г* скелетного никелевого катализатора в кусочках размером 5×5 *мм*. Давление водорода было доведено до 30 *атм*. За 3 часа поглотилось ~7 *л* водорода. После отгонки гексана трипропилбор перегнан при 156—157°; n_D^{20}1,4128. Получено 9,0 *г*. Литературные данные [7]: т. кип. 156°; n_D^{20}1,41352.

Взаимодействие триаллилбора с бутилборатом. 6,7 *г* (0,05 *М*) триаллилбора и 23,0 *г* (0,1 *М*) бутилбората нагреты 16 час. при 160—170 в атмосфере азота. Смесь разогнана на ректификационной колонке со стеклянной насадкой (25 теоретических тарелок) в вакууме. Выделено 24 *г* дибутилового эфира аллилборной кислоты с т. кип. 104—104,5° (19 *мм*); n_D^{20}1,4228; d_4^{20}0,8404. Литературные данные [5]: т. кип. 98—100° (15 *мм*); n_D^{20}1,4230; d_4^{20}0,8413.

Взаимодействие триаллилбора с бромом. К 6,7 *г* (0,05 *М*) триаллилбора в хлороформе прибавлено при размешивании и охлаждении до —30—35° по каплям 48,0 *г* (0,3 *М*) брома в 20 *мл* хлороформа. Реакционная смесь после трехчасового размешивания оставлена на ночь. Хлороформ и непрореагировавший бром отогнаны, а остаток разогнан в вакууме. Получено в качестве единственного продукта 21 *г* (51% от теорет.) 1,2,3-трибромпропана с т. кип. 65—67° (2 *мм*); т. пл. 16,5°. В остатке осталась смола.

Аналогично предыдущему был поставлен опыт при соотношении триаллилбор : бром равным 1 : 3. Весь бром прореагировал. При разгонке продуктов реакции был получен только 1,2,3-трибромпропан и большой смолистый остаток. Литературные данные [8]: т. пл. 16—17°.

Взаимодействие триаллилбора с хлорной ртутью. К раствору 5,5 *г* сулемы в 40 *мл* воды прибавлено при размешивании в атмосфере азота 2,1 *г* (0,1 *М*) триаллилбора. При этом сразу происходит выпадение осадка. Последний отфильтрован и промыт горячей водой. Твердое вещество не кристаллизуется из хлороформа и этилового спирта, начинает плавиться при 70° и остается мутным еще при 100°. Найдено: С 10,60; Н 1,51; Hg 72,17; Cl 14,89%, C_3H_5HgCl. Вычислено: С 12,99; Н 1,81; Hg 72, 34; Cl 12,81%. Строение вещества не установлено.

Взаимодействие триаллилбора с треххлористым таллием. К раствору 2,2 *г* (0,007 *М*) треххлористого таллия в 50 *мл* воды прибавлено 1,34 *г* триаллилбора. Из реакционной среды выпал количественно однохлористый таллий, который был отфильтрован и промыт горячим пиридином. После сушки в вакууме хлористый таллий имел т. пл. 429—430°. Литературные данные [9]: т. пл. 430°.

ВЫВОДЫ

1. Разработан простой метод получения триаллилбора из аллилалюминийсесквибромида и бутилбората или эфирата трехфтористого бора.
2. Изучены некоторые реакции триаллилбора.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Masao, J. Kunihiko; Япон. пат. 7019 (1954); Chem. Abstrs., 50, 4196 (1956).
2. А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1958**, 370.
3. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова и М. В. Курашев, Докл. АН СССР **128**, 110 (1959).

4. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и А. А. Прохорова, Докл. АН СССР, 129, 598 (1959).
5. Б. М. Михайлов и Ф. Б. Туторская, Докл. АН СССР 123, 479 (1958).
6. Ch. Prevost, M. Gaudemar, Compt. rend. 239, 287 (1954).
7. E. Cranse, R. Nitsche, Ber., 54, 2788 (1921).
8. Y. P. Johnson, W. L. McEven, Organic Syntheses, 5, 99. (1925).
9. E. Cohen, K. Piepenbrock, Z. phys. Chem. (A) 167, 370 (1933).

А. А. АХРЕМ, С. ГЕРЖМАНЕК, К. СЫГОРА и И. Г. ЗАВЕЛЬСКАЯ*

О НОВОМ СЛУЧАЕ ЗАМЫКАНИЯ 5 α, 6 α-ОКИСНОГО ЦИКЛА В РЯДУ АНДРОСТАНА

Недавно двумя из нас [1] был описан новый способ образования α-окисного цикла при реакции 3,6-диацетата андростан-триол-3β,5,6-(транс)-она-17 (I) с магнийбромвинилом. Исходное вещество (I) было получено по методу Эренштейна, который приписал ему конфигурацию 3β,5β,6α-триола [2, 3]. Однако наблюдаемый ход реакции исключает эту конфигурацию как нереакционноспособную в указанных условиях, что вытекает из нижеследующего. Наиболее вероятным механизмом этой реакции является превращение на первой стадии под действием реактива Гриньяра свободного гидроксила при C-5 в анион алкоголята. Последний в дальнейшем вытесняет при бимолекулярной реакции 6-ацетоксигруппу с образованием α-окисного цикла. Основным условием подобного замыкания является диаксиальное положение обоих заместителей, которое выполняется только в случае 5α-окси-6β-ацетоксипроизводного (III). 5β-Окси-6-α-ацетоксипроизводное (IV), у которого оба заместителя занимают экваториальное положение, не удовлетворяет этому условию. Для протекания указанной реакции, как известно, необходимо, чтобы гидроксильная группа при C—5 и ацетоксигруппа при C—6 занимали антипараллельное положение, и все четыре реакционных центра (5-он, C—5, C—6, 6—OAc) лежали в одной плоскости [4]. Прекращение реакции на стадии окиси в мягких условиях, наблюдавшееся ранее [1], можно объяснить тем, что подходу реактива Гриньяра со стороны, противоположной окисному кислороду [5], препятствует ангулярная метильная группа в положении C—10.

Из рассмотренного выше однозначно определяется конфигурация «транс-триола» Эренштейна [2, 3], как андростантриол-3β,5α,6β-она-17 (V) и его 3,6-диацетата (VI).

CH₃ O CH₃ AcO HO OAc (I) —CH₂=CHMgBr→ CH₃ O CH₃ AcO O (II)

CH₃ HO OAc (III) CH₃ HO OAc (IV) CH₃ O CH₃ RO HO OR

(V) R=H-

(VI) R=Ac-

Поэтому нужно пересмотреть конфигурации транс-триола, принятые в предыдущих публикациях [1—3]. Эренштейн в одной из своих позднейших публикаций [6] приписал

---

* S. Heřmánek, K. Syhora.

веществу (I) правильную конфигурацию без исправления своих прежних данных. На возможность раскрытия 5,6-окисного цикла в транс-гликоль с 6β-оксигруппой имеются и более поздние указания [7—9]. Интересно отметить, что при действии на (I) раствора бикарбоната калия замыкания окисного цикла не наблюдается; при этом имеет место обычное омыление ацетоксигрупп с образованием известного андростантриол-3β,5α,6β-она-17 (VII) с т. пл. 290°. 3,6-Диацетат андростантриол-3β,5α,6α-она-17 (VIII) (цис-триол) реагирует с магнийбромвинилом нормально, давая моноацетат 17-винилaндростантетрола-3β,5α,6α,17β (IX) [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3β-Ацетат 5α,6α-оксидоандростанол-3β-она-17 (II). К раствору магнийбромвинила в тетрагидрофуране (ТГФ), приготовленному из 0,3 *г* магния и 4 *мл* бромистого винила в 9,5 *мл* ТГФ, прибавлено при —15÷—20° 10 *мл* безводного эфира и 500 *мг* 3,6-транс-ди-ацетата (I) (т. пл. 212—214°) в 8 *мл* ТГФ и 20 *мл* безводного эфира. Смесь перемешивали 6 час. при —15° и оставили на ночь. На следующий день реакционную массу перемешивали 2 часа при слабом кипении (37°), охладили, обработали 2 *г* хлористого аммония и 10 *г* льда, экстрагировали эфиром и высушили сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток — 530 *мг* — кристаллизуется в эфире. Выделено 300 *мг* вещества (II) с т. пл. 218°, не давшего депрессии в температуре плавления с заведомым образцом. Проба смешения с исходным диацетатом (I) расплавилась при 180°. Из маточника хроматографией на Al_2O_3 (вымывали смесью бензол — эфир) выделено дополнительно 70 *мг* (II) с т. пл. 220°. Выход 90% от теорет. Найдено: С 72,81; 73,03; Н 8,55; 8,73%; $C_{21}H_{30}O_4$. Вычислено: С 72,80; Н 8,73%. При замене магнийбромвинила на магнийбромэтил в эфире при комнатной температуре выход (II) падает до 40%.

Андростантриол-3β,5α,6β-он-17 (VII). Смесь, состоящую из 140 *мг* 3,6-диацетата (I), 20 *мл* метанола, 200 *мг* бикарбоната калия, 4 *мл* воды кипятили 45 мин. с обратным холодильником. Затем спирт упаривали в вакууме, кристаллический остаток отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили. Получено 100 *мг* андростантриола-3β,5α,6β-она-17 в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 290° (из сп.). Проба смешения с 5,6-окисью (II) расплавилась при 212—230°.

Моноацетат-17-винилaндростантетрола-3β,5α,6α,17β (IX). Реакцию между магнийбромвинилом (0,4 *г* магния) и 3,6-диацетатом цис-триола (VIII) (450 *мг*) проводили, как описано выше. После обычной обработки (см. предыдущий опыт) получен маслообразный продукт (480 *мг*), который хроматографировали на Al_2O_3 (вымывание бензол-эфир). Выделено 190 *мг* кристаллизующегося масла. После трех перекристаллизаций из смеси ацетон — гексан получен моноацетат 17-винилaндростантетрола-3β,5α,6α, 17β (IX) с т. пл. 168—169°. Найдено: С 70,12; 70,48; Н 9,26; 9,43%; $C_{23}H_{36}O_5$. Вычислено: С 70,37; Н 9,24%.

ВЫВОДЫ

1. Описан новый случай замыкания α-окисного цикла при реакции 3,6-диацетата андростантриол-3β,5α, 6β-она-17 с магнийбромвинилом и магнийбромэтилом.
2. Исправлена конфигурация 3,6-диацетата андростантриол-3β, 5,6-(транс)-она-17.
3. Обсужден механизм и стереохимия замыкания 5α,6α-окисного цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Научно-исследовательский институт
природных лекарственных веществ
Прага

Поступило
5.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ахрем, И. Г. Завельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 377.
2. M. Ehrenstein, J. Organ. Chem. **5**, 544 (1940).
3. M. Ehrenstein, J. Organ. Chem. **6**, 626 (1941).
4. D. H. R. Barton, R. Cookson, Quart. Revs. **10**, 44 (1956).
5. О. А. Реутов, Успехи химии, **25**, 933 (1956).
6. C. D. Balant, M. Ehrenstein, J. Organ. Chem. **17**, 1587 (1952).
7. M. Davis, V. Petrov, Chem. Soc., **1949**, 2536, 2973.
8. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Химия стероидных гормонов, М., 1955, стр. 155.
9. Хаунг-Минлон и др., Acta Chemica Sinica **25**, 427 (1959).
10. М. И. Ушаков, А. И. Лютенберг, Nature **140**, 466 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Глубокоуважаемый редактор!

Непредельные кислоты общей формулы $RC(R')=CH(CH_2)_{2n+1}COOH$ ($n \geqslant 3$) широко распространены в природе и играют важную роль в метаболизме животных и растений [1]. Синтез этих кислот представляет значительные трудности [2], и до сих пор многие из них еще не удалось получить синтетическим путем.

Мы разработали новый метод получения кислот указанного типа, основанный на реакции Виттига:

$$Cl(CH_2)_mCO_2C_2H_5 \xrightarrow[(C_6H_5)_3P]{NaJ} [(C_6H_5)_3P(CH_2)_mCO_2C_2H_5]J \xrightarrow[HCON(CH_3)_2]{C_2H_5ONa}$$

$$(C_6H_5)_3P=CH(CH_2)_{m-1}CO_2C_2H_5 \xrightarrow{RR'CO} RC(R')=CH(CH_2)_{m-1}CO_2C_2H_5 \qquad (I)$$

($m \geqslant 3$). По этому способу нам удалось получить илиды из фосфониевых солей эфиров высших ω-галоидокислот, не вступающих в обычных условиях в реакцию Виттига. Так, из пеларгонового альдегида и этилового эфира ω-хлорундекановой кислоты с выходом 67% получен этиловый эфир эйкозен-11-овой кислоты [(I), $R = n$-C_3H_{17}, $R'=H$, $m = 10$, т. кип. 171—173° (1 *мм*); n_D^{20}1,4530; d_4^{20}0,8736], цис-изомер которой был выделен из масла семян различных растений семейства крестоцветных. Из этилового эфира ω-хлорнонановой кислоты и энантола нами синтезирован этиловый эфир гексадецен-9-овой кислоты [(I), $R=n$-C_3H_{13}, $R' = H$, $m = 8$, т. кип. 134—135° (1 *мм*); n_D^{20}1,4488; d_4^{20}0,8746; выход 51%], цис-изомер которой (пальмитолеиновая кислота) входит в состав почти всех известных жиров и фосфатидов[1]. Аналогично из этилового эфира ω-хлорундекановой кислоты и бутилметилкетона был получен этиловый эфир 12-метилгексадецен-11-овой кислоты [(I), $R=n$-C_4H_9, $R'=CH_3$, $m=10$, т. кип. 143—145° (1 *мм*), n_D^{20}1,4670; d_4^{20}0,8920; выход 47%].

Поскольку ω-хлорзамещенные кислоты в настоящее время являются доступными продуктами [3], предлагаемый метод открывает широкие возможности для получения различных этиленовых и полиеновых кислот, а также кислот с разветвленной цепью.

Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер и М. М. Шемякин

Институт химии природных соединений АН СССР

Поступило 26.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Hilditch, The chemical Constitution of Natural Fats, London, 1956.
2. W. J. Gensler, Chem. Revs. 97, 191 (1957).
3. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, Хим. наука и пром-сть 2, 2 (1957).

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕРКАПТОЛОВ И ТРИТИОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОРТОМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Изучая реакцию меркаптанов с алкоксипроизводными виниловых и этилвиниловых эфиров и тиоэфиров [1], мы нашли, что алкоксигруппы в ацеталях, кеталях, а также в этиловом эфире ортомуравьиной кислоты легко замещаются на меркаптоалкильные радикалы меркаптана. При этом мы получили с хорошим выходом разнообразные меркаптали [2], меркаптолы и тритиоалкиловые эфиры ортомуравьиной кислоты. Известные в литературе способы получения этих соединений в большинстве случаев сложны по выполнению или дают низкие выходы конечных продуктов [3,4].

По предлагаемому нами способу легко и с хорошим выходом получаются меркаптолы различных кетонов и тритиоалкиловые эфиры ортомуравьиной кислоты:

$$\begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>\!C(OAlk)_2 \xrightarrow[(I)]{2RSH} \begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>\!C(SR)_2; \quad CH(OC_2H_5)_3 \xrightarrow[(II)]{3RSH} CH(SC_2H_5)_3$$

Из 5 *г* диэтилкеталя ацетона и 5 *г* этилмеркаптана, после нагревания в запаянной ампуле при 120—130° в течение 12 час., разгонкой выделено 5,05 *г* (80,7% от теорет.) диэтилмеркаптола ацетона (I). Т. кип. 77,5—78° (15 *мм*); n_D^{20}1,4950, d_4^{20}0,9460. Найдено: С 51,21; 51,17; Н 9,72; 9,84: S 38,80; 38,73%. $C_7H_{16}S_2$. Вычислено: С 51,17; Н 9,82; S 39,03%.

Из смеси 4,7 *г* триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты и 11,2 *г* этилмеркаптана в тех же условиях выделено 1,2 *г* исходного эфира и 4,0 *г* (87% от теорет.) тритиоэтилового эфира ортомуравьиной кислоты (II). Т. кип. 144° (26 *мм*); n_D^{20}1,5405; d_4^{20}1,0555. Найдено: С 42,79; 42,86; Н 8,34; 8,37; S 48,78; 48,51%. $C_7H_{16}S_3$. Вычислено: С 42,81; Н 8,21; S 48,97%. На 0,1737 *г* пошло 26, 48 *мл* 0,1 *N* NaOH, что соответствует 99,81% тиоэфира.

М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова и А. Н. Долгих

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **120**, 301 (1958); **124**, 107 (1959).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1514.
3. E. E. Reid, Organic Chemistry of bivalent sulfur, т. **1**, № 1, N. J. ,1958, стр. 107—160.
4. B. Holmberg, Ber. **40**, 1741 (1907).

ГИДРОЛИЗ *p*-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ N-КАРБОБЕНЗОКСИ-АСПАРАГИЛСЕРИЛГЛИЦИНА

Глубокоуважаемый редактор!

Из продуктов гидролиза ряда протеаз и эстераз, ацилированных меченными фосфорорганическими соединениями, были выделены пептиды, входящие в состав активных центров. В ряде случаев эти пептиды содержали фрагменты с одинаковой последовательностью аминокислот — глициласпарагилсерилглицил. Необычные свойства гидроксила серина в активном центре делают его, вероятно, ответственным за образование ферментсубстратного комплекса.

С целью проверки каталитической активности низкомолекулярных пептидов, входящих в состав активных центров ферментов, нами был синтезирован этиловый эфир N-карбобензокси-D,L-(β-метил)-аспарагил-D,L-серилглицина (Z-АСГ). Было изучено влияние Z-АСГ на скорость гидролиза *p*-нитрофенилацетата в системе — фосфатный буфер (0,06 *M*) pH 7,0 — спирт (1 : 1) при 37,5°. Оказалось, что скорость гидролиза

p-нитрофенилацетата в присутствии Z-АСГ снижается пропорционально концентрации Z-АСГ (с константой скорости ингибирования $k_{\text{инг}} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ сек$^{-1}$ М$^{-1}$). В присутствии имидазола, катализирующего основной гидролиз p-нитрофенилацетата, ингибирующее действие Z-АСГ оказалось еще более заметным ($k_{\text{инг}} = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}75 \cdot 10^{-1}$ сек$^{-1}$ · M^{-1} при концентрациях имидазола $5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ M). Z-АСГ замедляет также алкоголиз p-нитрофенилацетата в присутствии имидазола. Добавка N-карбобензокси-D,L-серилглицина не оказывает влияния на скорость гидролиза p-нитрофенилацетата. Авторы связывают обнаруженное ими ингибирование гидролиза p-нитрофенилацетата с высокой степенью сродства гидроксила серина в Z-АСГ к карбонильной группе производных карбоновых кислот.

К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Н. И. Прохорова

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1960

СИНТЕЗ 2-ЭТИЛЕНКЕТАЛЯ АНТИ-ТРАНС-Δ^{10}-ДОДЕКАГИДРОФЕНАНТРЕН-ТРИОНА-2,5,8

Глубокоуважаемый редактор!

В ходе работы по синтезу стероидов и родственных соединений нами получен дикетон (I) — возможный промежуточный продукт для синтеза 19-норстероидов с кислородной функцией при C_{11}.

Обменная кетализация 3-винил-Δ^2-циклогексенола (II) [1] с метилэтилдиоксоланом (МЭД) [2] протекает со сдвигом α,β-двойной связи [3] и приводит к диеновому кеталю (III) (выход 53%); т. кип. 69—71° (0,5 *мм*), n_D^{22} 1.5162). Последний гладко конденсируется с хиноном, давая аддукт (IV) (выход 87%; т. пл. 165—166°), строение которого доказано превращением в 2-оксифенантрен.

При гидрировании аддукт IV дает дикетон (V) (выход 80%; т. пл. 155,5—157°) с исходной син-цис конфигурацией, который при контакте со щелочной окисью алюминия изомеризуется в дикетон I (выход 88%; т. пл. 154,5—155°), дающий депрессию температуры плавления в смеси с дикетоном V и обладающий «природной» анти-трас-конфигурацией.

К. К. Пивницкий и И. В. Торгов

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ананченко и И. В. Торгов. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1249.
2. H. J. Dauben, Jr., B. Löken, H. J. Ringold, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1359 (1954).
3. G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, J. Amer. Chem. Coc. **75**, 422 (1953).

ГЕРМАНИЕВЫЙ АНАЛОГ КАРБЕНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее нами и Корешковым было показано, что при действии дигалокарбенов CCl_2 и CBr_2 на толан образуются производные трехчленной ароматической системы циклопропенилия [1].

Исходя из сходства в электронном строении производных двухвалентного германия и двухвалентного углерода (карбенов), мы изучили реакции соединений двухвалентного германия с веществами, содержащими кратные углерод-углеродные связи. При нагревании GeJ_2 с толаном мы получили стабильный продукт присоединения с т. пл. 300,5—303° (испр.) состава $C_{14}H_{10}GeJ_2$ (вычислено: C 33,32; H 2,00; J 50,29; Ge 14,39%; найдено: C 33,18; 33,15; H 1,93; 2,04; J 50,43; 50,29; Ge 14,47; 14,59%) и вероятного строения (I).

$$\underset{J\quad J}{\overset{C_6H_5-C=C-C_6H_5}{\diagdown Ge \diagup}} \qquad \text{I}$$

Полученное вещество растворимо в бензоле, четыреххлористом углероде и спирте и не растворимо в гептане, эфире и воде. При действии азотнокислого серебра на спиртовый раствор вещества немедленно выпадает осадок йодистого серебра. Оба атома йода замещаются на этильные группы при действии этилмагнийбромида и на кислород при действии щелочи.

Таким образом можно полагать, что присоединение GeJ_2 к тройной связи толана протекает аналогично присоединению дигалокарбенов, с образованием германиевого аналога ароматической системы циклопропенилия.

М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 19.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков и Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1959**, 560.

РЕАКЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ С α,β-НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами найдено, что некоторые производные 1,3-диоксолана способны в присутствии катализаторов типа BF_3 вступать в реакцию с α,β-ненасыщенными эфирами, образуя смесь изомерных продуктов присоединения типа (I) и (II)

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ O-CH_2\end{matrix} \xrightarrow{CH_2=CHOR''} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2-CH-OR''\\ \quad\qquad O\\ OCH_2-CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ \\ OR''\end{matrix}\!\!>CH<\!\!\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ O-CH_2\end{matrix}$$

(I) (II)

Строение продуктов присоединения было установлено выделением при гидролизе соответствующих карбонильных производных.

Из 2-фенил-1,3-диоксолана и винилэтилового эфира получена фракция с т. кип. 3—88° (1,5 *мм*); выход 36%. Найдено: C 70,25; 70,45; H 8,51; 8,44%. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено: C 70,24; H 8,16%. При гидролизе этой фракции выделены 3-(β-оксиэтокси)-3-фенилпропаналь с т. пл. 71°, соответствующий структуре продукта присоединения

типа (I), и 3-этокси-3-фенилпропаналь, 2-4-динитрофенилгидразон которого имеет т. пл. 112°, соответствующий продукту со структурой (II). Из 2-метил-1,3-диоксолана с винилэтиловым эфиром получен продукт с т. кип. 112—116° (72 *мм*); выход 56,8%. Найдено: C 60,30: 60,41; H 10,05; 10,24%. $C_8H_{16}O_3$. Вычислено: C 59,97; H 10,07%. Из него же с винилбутиловым эфиром получен продукт с т. кип. 95—97° (9 *мм*); выход 50,5%. Найдено: C 63,78; 63,80; H 10,60; 10,73%. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено: C 63,79; H 10,71%. При реакции 2,2-диметил-1,3-диоксолана с винилэтиловым эфиром получен продукт с т. кип. 118—123° (75 *мм*); выход 25%. Найдено: C 62,16; 62,10; H 10,01; 10,01%. $C_9H_{18}O_3$. Вычислено: C 62,04; H 10,41%. При конденсации 2-(2,6-диметилгептадиен-1,5-ил)-1,3-диоксолана, полученного из цитраля и этиленгликоля, с виниловым эфиром выделен продукт с т. кип. 114—118° (1,5 *мм*); выход 18%. Найдено: C 71,42; 71,44; H 10,62; 10,72%. $C_{16}H_{28}O_3$. Вычислено: C 71,60; H 10,52%. В случае незамещенного 1,3-диоксолана, 2-метил-2-фенил-1,3-диоксолана и этиленкеталя β-ионона выделить продукты присоединения в ощутимых количествах не удалось.

Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1960

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 10

ХРОНИКА

ВЫБОРЫ АКАДЕМИКОВ И ЧЛЕНОВ-КОРРЕСПОНДЕНТОВ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В Академии наук СССР состоялись очередные выборы академиков и членов-корреспондентов. На объявленные 9 апреля 1960 г. по Отделению химических наук три вакансии (1 академик, 2 члена-корреспондента) было выдвинуто и зарегистрировано 11 кандидатов, в том числе 3 — в академики и 6 — в члены-корреспонденты АН СССР по специальности «химия высокомолекулярных соединений» и 2 кандидата в члены-корреспонденты АН СССР по специальности «химия природных и биологически активных соединений». По Сибирскому отделению АН СССР на вакансию члена-корреспондента АН СССР по специальности химия было выдвинуто и зарегистрировано 4 кандидата. 10 июня с. г. Общее собрание Академии наук СССР утвердило произведенные Отделением химических наук выборы членов-корреспондентов АН СССР — М. М. Котона и Н. К. Кочеткова, а также избранных Сибирским отделением АН СССР по рекомендации Отделения химических наук членов-корреспондентов АН СССР Б. В. Птицына и М. Ф. Шостаковского.

Член-корреспондент АН СССР по специальности «Химия высокомолекулярных соединений»

КОТОН Михаил Михайлович — крупный ученый в области органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Начиная с 1938 г., он ведет широкие исследования влияния химического строения мономеров на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров для решения такой важной задачи, как синтез полимеров с заданными свойствами. М. М. Котоном с сотрудниками впервые были детально изучены замещенные амиды акриловой и метакриловой кислот и на их основе разработаны новые пути синтеза высокотеплостойких полимеров с циклами в цепи; им также получены новые ди-, три- и тетраядернозамещенные стиролы, представляющие интерес в качестве теплостойких высокочастотных диэлектриков. В последнее время под руководством М. М. Котона были впервые получены металлосодержащие стиролы и метакрилаты, обладающие высокой термической стабильностью и другими важными свойствами. Эти исследования позволили М. М. Котону развить теоретические представления о влиянии химического строения на способность к полимеризации, теплостойкость и диэлектрические свойства замещенных стиролов. М. М. Котоном созданы новые диэлектрики для конденсаторостроения, а также разработан и внедрен оригинальный метод получения высокоэффективных сцинтилляционных пластмасс на основе полистирола для регистрации радиоактивных излучений. В настоящее время М. М. Котон с сотрудниками совместно с отраслевыми институтами внедряет в промышленность новый полимерный материал типа «пентон», обладающий высокой прочностью, термической и химической стойкостью.

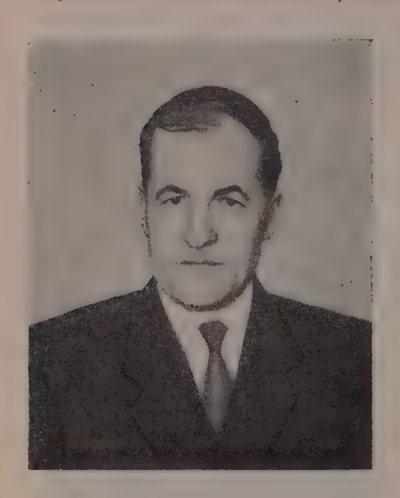


Большой цикл исследований выполнен М. М. Котоном по химии металлоорганических соединений; им изучена реакционная способность различных органических производных ртути, свинца, олова, висмута, мышьяка, сурьмы и кремния. Совместно с

Г. А. Разуваевым им было высказано и проверено на большом экспериментальном материале предположение о свободно радикальном механизме реакций металлоорганических соединений в растворах. М. М. Котон открыл новую реакцию меркурирования органических соединений (фенолы, анилины и др.). Исследования К. А. Андрианова и М. М. Котона по получению высокомолекулярных веществ, состоящих из полисилоксановых цепей, связанных с органическими радикалами, положили начало прикладной химии кремнеорганических соединений. М. М. Котон опубликовал свыше 130 научных работ, в том числе руководство «Химия органических диэлектриков» (1957 г.).

Члены-корреспонденты АН СССР по специальности «Химия природных и биологически активных соединений»

КОЧЕТКОВ Николай Константинович — выдающийся химик-органик, главным научным направлением которого является химия природных соединений. Большинство научных работ Н. К. Кочеткова посвящено исследованию биогенных полимеров, поиску природных и синтетических веществ, обладающих высокой физиологической активностью, изучению зависимости между биологическим действием и химическим строением. Результатом этой многолетней работы явились новые способы синтеза и технологическая разработка ряда ценных для медицинской практики препаратов: противотуберкулезного средства тианида, эффективного препарата для лечения эпилепсии — хлоракона, противогистаминного препарата длительного действия — диазолина; им открыто новое средство против паркинсонизма — фенакон, мощные ганглиоблокирующие средства принципиально нового типа, относящиеся к аминам с разветвленной цепью, впервые осуществлен синтез важного противотуберкулезного антибиотика — циклосерина. Все эти препараты внедрены в производство или внедряются в настоящее время. Практическая направленность перечисленных исследований сочетается Н. К. Кочетковым с детальным изучением химии соответствующих классов соединений, в частности, химии циклосерина. В результате широкого изучения зависимости противомикробного действия от химической структуры было предсказано и затем экспериментально доказано, что циклосерин является мощным ингибитором ферментов переаминирования. Такому же глубокому изучению подверглись и другие соединения — γ-карболины, большое число жирноароматических аминов и др. В настоящее время Н. К. Кочетков сосредоточил свое внимание на новом направлении — химии углеводов и нуклеотидов. Им ведутся успешные исследования по химии важнейших в биологическом отношении полимеров — дезоксирибонуклеиновых кислот и гликопептидов, по химии специфических полисахаридов плазмы крови, изучаются природные стимуляторы центральной нервной системы, содержащиеся в женьшене и китайском лимоннике.



Научные интересы Н. К. Кочеткова выходят далеко за рамки химии природных и биологически активных веществ и связаны с развитием различных разделов органической химии. Наибольшее значение имеет цикл его работ, посвященный химии β-хлорвинилкетонов, где им создано около 30 новых методов синтеза различных типов алифатических, алициклических, ароматических и гетероциклических соединений. Н. К. Кочетковым открыт и подробно изучен новый тип таутомерии, а также изучен вопрос о механизме обмена галоида у ненасыщенного углеродного атома и др. Им опубликовано свыше 160 научных работ, написано руководство по химии природных соединений (совместно с И. В. Торговым и М. М. Ботвиник).

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ АН СССР

Члены-корреспонденты АН СССР по специальности «Химия»

ПТИЦЫН Борис Владимирович — высококвалифицированный химик-неорганик широкого профиля. Основные научные работы его посвящены химии комплексных соединений, аналитической химии и радиохимии. Им изучались свойства комплексных соединений двухвалентной платины, методы определения констант нестойкости комплексных соединений, свойства некоторых комплексных соединений урана. Цикл работ по изучению окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений платиновых металлов позволил ему в конечном итоге разработать объемные методы определения платины и иридия в различных валентных состояниях в присутствии других платиновых металлов. Эти методы применяются в платиновой промышленности.



В настоящее время Б. В. Птицыным ведутся работы по изучению окислительно-восстановительных систем, представляющих теоретический и практический интерес для аналитической химии, вопросов теории электродов 2-го рода — определение границ применимости этих электродов, и аналитической химии галогенидов. Он занимается также проблемой защиты человека от действия радиоактивных изотопов, поисками методов выведения их из организма человека. В результате проведенных исследований было обнаружено, что радиоактивные стронций, иттрий и цирконий в течение короткого промежутка времени практически полностью адсорбируются синтетическим гидроксилапатитом из водных растворов и из желудочного сока. Таким образом, этот препарат может быть рекомендован как профилактическое средство при возможном заражении радиоактивным стронцием, иттрием и цирконием.

Б. В. Птицыным выполнено более 60 научных работ.

ШОСТАКОВСКИЙ Михаил Федорович — крупный ученый в области органической химии. Будучи учеником академика А. Е. Фаворского и продолжателем его работ по химии ацетилена, он создал новую область органической химии — химию простых виниловых эфиров; им разработаны методы синтеза различных виниловых соединений и создана теория реакции винилирования (реакция Фаворского — Шостаковского). Разработанный им метод винилирования лежит в основе новой технологии, связанной с применением ацетилена под давлением. М. Ф. Шостаковский провел широкие исследования свойств виниловых соединений, их реакционной способности и зависимости последней от строения веществ. Его исследования реакции полимеризации и сополимеризации виниловых соединений расширили представления о теории полимеризационных процессов, а также позволили получить практически важные полимерные продукты. Полученный им обширный экспериментальный материал позволил прийти к заключению, что виниловые соединения, содержащие в своем составе O, S и N, обладают двойственной реакционной способностью и реагируют как по ионному, так и свободнорадикальному механизмам. М. Ф. Шостаковским разработана оксониевая теория превращения простых виниловых эфиров. По этой теории при первоначальном взаимодействии виниловых эфиров с катализатором образуются неустойчивые оксониевые комплексы, которые, распадаясь, дают начало разнообразным реакциям. За последние годы М. Ф. Шостаковский выполнил большой объем работ по исследованию новых кремнеорганических соединений. Приложение реакции винилирования в этой области дало возможность получать



винильные соединения кремния на основе ацетилена и гидросиланов. В настоящее время он развивает новое направление — химию диацетилена и метилацетилена.

Для исследований М. Ф. Шостаковского характерна тесная связь с различными областями промышленности и техники. В годы войны и в настоящее время широкое применение получил высокоэффективный лечебный препарат «бальзам Шостаковского». В заводских масштабах производится полученный им «винипол» — присадка к маслам, улучшающая их технические свойства. Из сополимеров виниловых эфиров с некоторыми непредельными соединениями получены ценные лаки и клей. Под его руководством разработана технология получения ценного продукта — поливинилпирролидона, применяемого в медицинской практике в качестве кровезаменителя, а также для удаления токсических веществ из организма.

М. Ф. Шостаковским опубликовано более 200 научных работ, в том числе три монографии. Ему принадлежат около 30 изобретений.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 15 руб.